

Synthese und Charakterisierung von Kammpolymeren mit komplexer Architektur

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Tim Meyer-Dulheuer

aus Frankfurt/Main

Berichterstatter:	Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	15.11.2002
Tag der mündlichen Prüfung:	13.01.2003

Darmstadt 2003

D 17

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. D. Braun, meinem verehrten Lehrer, danke ich für das interessante Thema und die Anleitung zu dieser Arbeit.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Pasch danke ich für die Betreuung und für viele wertvolle Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit, für anregende Diskussionen und für die Durchsicht des Manuskripts.

Herr Dr. W. Radke danke ich für viele hilfreiche Ratschläge und Diskussionen bei der Durchführung der praktischen Arbeit.

Herrn Prof. Dr. A. Müller, Universität Bayreuth, Bayreuth, danke ich für die Möglichkeit, Proben in seinem Arbeitskreis zu synthetisieren.

Weiterhin gilt mein Dank den Mitarbeitern des Deutschen Kunststoff-Instituts, die zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere allen Mitarbeitern der Abteilung Polymeranalytik.

Diese Arbeit wurde im Deutschen Kunststoff - Institut unter der Leitung von Prof. Dr. Dr. h. c. D. Braun in der Zeit von September 1997 bis März 2001 durchgeführt.

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Theoretischer Teil	4
2.1	Synthesewege für kammförmige Polymere	4
2.2	Synthese durch die "grafting from"-Methode	4
2.3	Synthese durch die "grafting onto"-Methode	5
2.4	Synthese durch die Makromonomer-Methode	6
2.4.1	"Konventionelle" radikalische Polymerisation zur Herstellung von Kammpolymeren	8
2.4.2	Synthese von Kammpolymeren durch Atom-Transfer-Radical Polymerization	10
2.5	Herstellung von Makromonomeren	15
2.6	Flüssigchromatographie	17
2.6.1	Größenausschlusschromatographie	19
2.6.2	Adsorptionschromatographie	21
2.6.3	Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption	24
2.7	Theoretische Überlegungen zum chromatographischen Verhalten von Makromolekülen	26
2.7.1	Zweiblockcopolymere	28
2.7.2	Sternpolymere	29
2.7.3	Kammpolymere	31
3	Synthese von Kammcopolymere	34
3.1	Synthese von Kammcopolymere durch "konventionelle" radikalische Polymerisation	35
3.2	Synthese von Kammcopolymere durch Atom-Transfer-Radical- Polymerization	39
4	Entwicklung von chromatographischen Verfahren für die Analyse von Kammcopolymere	41
4.1	Charakterisierung von PMMA _{106.000} -g-PnBMA _{16.600}	41

4.1.1	SEC	42
4.1.2	LC-CC	47
4.1.3	Gradienten-HPLC und Analyse der Fraktionen	52
4.1.3.1	^1H -NMR	60
4.1.3.2	SEC	64
4.2	Charakterisierung von $\text{PMMA}_{56.700}\text{-g-PnBMA}_{27.600}$	72
4.2.1	SEC	72
4.2.2	LC-CC	74
4.2.3	Gradienten-HPLC und Analyse der Fraktionen	77
4.2.3.1	^1H -NMR	78
4.2.3.2	SEC	80
4.3	Charakterisierung von $\text{PnBMA}_{75.000}\text{-g-PMMA}_{30.100}$	83
4.3.1	SEC	83
4.3.2	LC-CC	86
4.3.3	Gradienten-HPLC und Analyse der Fraktionen	88
4.3.3.1	^1H -NMR	90
4.3.3.2	SEC	93
5	Untersuchung des chromatographischen Verhaltens von definierten Kammcopolymeren	98
5.1	PMMA-g-PnBMA	98
5.1.1	Verhalten unter kritischen Bedingungen für PMMA	98
5.1.2	Verhalten unter kritischen Bedingungen für PnBMA	101
5.2	PnBMA-g-PMMA	103
5.2.1	Verhalten unter kritischen Bedingungen für PMMA	103
5.2.2	Verhalten unter kritischen Bedingungen für PnBMA	104
5.3	Einfluss der Architektur auf das LC-CC-Verhalten von Kammcopolymeren	105
6	Experimenteller Teil	109
6.1	Chemikalien und Lösungsmittel	109
6.2	Kammcopolymersynthese	110
6.2.1	Radikalische Polymerisation	110
6.2.2	Atom-Transfer-Radical-Polymerization	110

6.3	Charakterisierung der Kammcopolymere	111
6.3.1	MALDI-TOF-MS-Untersuchungen	111
6.3.2	Chromatographische Trennungen	111
6.3.2.1	Größenausschlusschromatographie	111
6.3.2.2	Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption	112
6.3.2.3	Gradienten-HPLC	112
6.3.3	^1H -NMR-Spektroskopie	113
7	Zusammenfassung	114
8	Literatur	119

Verwendete Abkürzungen und Symbole

ε	Wechselwirkungsenergie
$\varepsilon_{\text{krit}}$	Wechselwirkungsenergie am kritischen Punkt der Adsorption
AcN	Acetonitril
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATRP	Atom-Transfer-Radical-Polymerization
BPO	Benzoylperoxid
cHx	Cyclohexan
D	Polydispersität
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
dNbipy	4,4'-di-(5-Nonyl)-2,2'-bipyridin
ELSD	Verdampfungsstreulichtdetektor
F	Funktionalität
GTP	Gruppen-Transfer-Polymerisation
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
K	Retentionsfaktor
K_d	Verteilungskoeffizient
LAC	Adsorptionschromatographie
LC	Flüssigchromatographie
LC-CC	Flüssigchromatographie am kritischen Punkt der Adsorption
MALDI-TOF-MS	Matrixunterstützte Laser-Desorptions/Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie
MEK	Methylethylketon
MM	Makromonomere
MMA	Methylmethacrylat
MM-PMMA	ω -Methacryloyl-PMMA-Makromonomere
MM-PnBMA	ω -Methacryloyl-PnBMA-Makromonomere
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_p	Molmasse im Peakmaximum
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
$M_{w\text{-PMMA}}$	zahlenmittlere Molmasse des PMMA-Anteils
$M_{w\text{-PnBMA}}$	zahlenmittlere Molmasse des PnBMA-Anteils
nBMA	n-Butylmethacrylat
NMR	Magnetische Kernresonanzspektroskopie
PD	Polydispersität (M_w/M_n)
PMDTA	N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin

PMMA	Polymethylmethacrylat
PnBMA	Polybutylmethacrylat
R	Reaktionsgeschwindigkeit
RP	Umkehrphasen
SEC	Größenausschlußchromatographie
TBADB	Tetrabutylammoniumdibenzoat
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
THF	Tetrahydrofuran
TsCl	p-Toluolsulfonylchlorid
V_h	hydrodynamisches Volumen
V_P	Porenvolumen
V_r	Retentionsvolumen
V_{Stat}	Volumen der stationären Phase
V_z	Zwischenkornvolumen

1 Einleitung und Aufgabenstellung

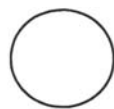
Die Neu- und Weiterentwicklung von maßgeschneiderten Kunststoffen, also Materialien mit genau vorgegebenen Leistungsparametern wie z.B. bestimmten mechanischen, thermischen oder elektrischen Eigenschaften, erfordert die zielgerichtete und präzise Synthese und Charakterisierung von Polymersystemen mit immer komplexerer Struktur. So sind das Modifizieren bekannter Kunststoffe, wie etwa Polyethylen, Polystyrol oder Polymethylmethacrylat, die Copolymerisation von mehreren Komponenten, das Einführen funktioneller Gruppen oder das Mischen mit anderen Polymeren oder Oligomeren zu Blends von zunehmender Bedeutung für die Entwicklung moderner polymerer Werkstoffe. In Abb. 1.1 sind einige typische Strukturvarianten von komplexen Polymerarchitekturen schematisch dargestellt.



Blockcopolymere



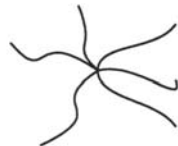
statistische Copolymere



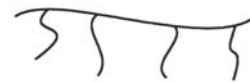
cyclische Polymere



verzweigte Polymere



Sternpolymere



Kammpolymere

Abb. 1.1. Typische Strukturvarianten komplexer Polymerarchitekturen.

Von besonderem wirtschaftlichem Interesse sind Kammpolymere, die aufgrund ihrer spezifischen Struktur interessante Anwendungsgebiete eröffnen. Sie verknüpfen unterschiedliche Polymersegmente mit verschiedenen Eigenschaften in einem Makromolekül, was die Nutzung der Einzeleigenschaften der Polymersegmente ermöglicht und so erlaubt, sehr komplexe Wirkungsmechanismen zu realisieren. Kammpolymere sind z.B. hervorragende Micellbildner und können daher als Tenside, Phasenvermittler und Viskositätsverbesserer eingesetzt werden. Aufgrund der viskositätsverbessernden Eigenschaften werden Kammpolymere z.B. als Öladditive verwendet; ihre Wirkung beruht auf einer schlecht öllöslichen Rückgratkette und gut öllöslichen Seitenketten¹⁾.

Bei tiefen Temperaturen halten die öllöslichen Seitenketten das Rückgrat in Lösung, wobei die sehr kompakte und zusammengefaltete Struktur des Rückgrats nur eine niedrige

Viskosität verursacht (s. Abb. 1.2); demzufolge haben die geringen Dimensionen des Polymermoleküls bei tiefen Temperaturen keinen großen Einfluss auf die Viskosität des Öls. Bei einem Temperaturanstieg hingegen expandiert das Rückgrat auf Grund der verbesserten Löslichkeit; dadurch nimmt die Viskosität der Lösung zu. Diese Viskositätszunahme kann die mit der Temperatur zunehmende Ölviskosität kompensieren. So ist es möglich, ein über weite Temperaturbereiche gleichmäßiges Viskositätsverhalten z.B. bei Motorölen zu gewährleisten¹⁾.

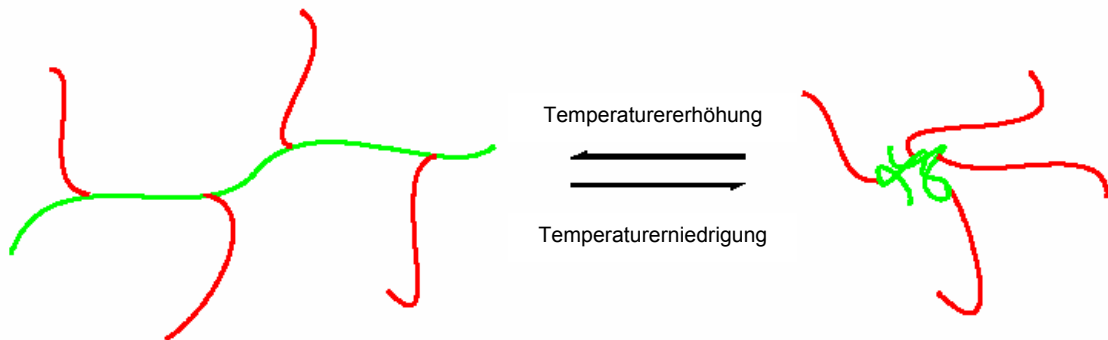


Abb. 1.2. Gestalt eines Öladditivs in einem Motoröl bei verschiedenen Temperaturen.

Typische Öladditive sind Polyalkylacrylate; sie bewirken in Abhängigkeit von Molmasse und Polymerzusammensetzung eine Anhebung des Viskositätsindexes in Kombination mit hervorragenden Tieftemperatureigenschaften. Grundvoraussetzung für die Anwendbarkeit als Öladditiv ist in jedem Fall die Öllöslichkeit des Polymerisats; sie beruht auf der Anwesenheit einer genügend großen Anzahl von Esteralkylseitenketten ($n \geq 10$)²⁾.

Da sowohl die Länge der Seitenketten als auch die Länge des Polymerrückgrats Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der Kammcopolymeren haben, ergibt sich für die gezielte Weiterentwicklung von Kammcopolymeren die Notwendigkeit, die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen detailliert zu untersuchen. Hierzu bieten sich leistungsfähige und spezifische spektroskopische und flüssigchromatographische Analysemethoden an wie die Kernspin- und IR-Spektroskopie, die Größenausschluss- und Gradientenchromatographie sowie die Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption.

Zur umfassenden Analyse von Kammcopolymeren sind bisher nur wenige Arbeiten publiziert worden. Dies liegt hauptsächlich daran, dass keine ausreichend selektiven chromatographischen Verfahren zum Auftrennen der Kammrohprodukte in die Komponenten zur Verfügung standen. Es war daher das erste Ziel der vorliegenden Arbeit, leistungsfähige Methoden zur Analyse von Kammcopolymeren zu erarbeiten, mit denen es gelingt, Reaktionspro-

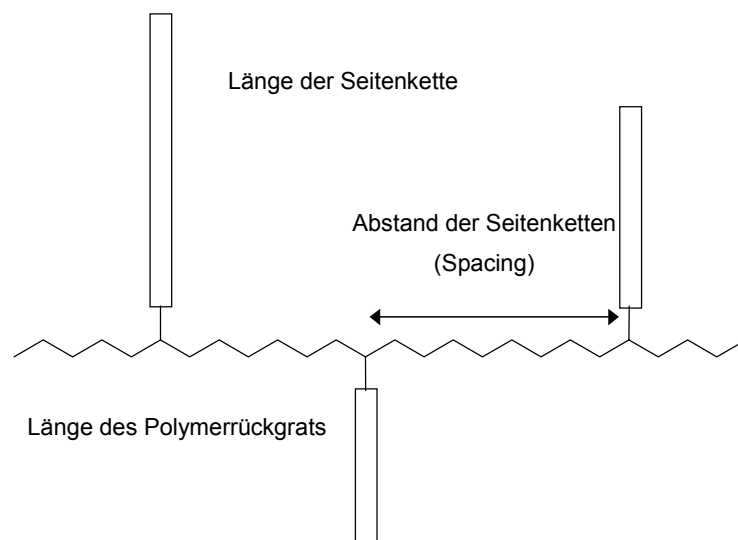
dukte in ihre Komponenten aufzutrennen und diese in Bezug auf Molmasse und chemische Zusammensetzung zu beschreiben. Dazu wurden Modellsysteme durch Copolymerisation von Makromonomeren mit einem zweiten Monomeren hergestellt, die sich bei gleicher Länge der Rückgratkette in Bezug auf die chemische Zusammensetzung und die Anzahl der Verzweigungspunkte unterscheiden. Das Verhalten der so hergestellten Kammcopolymeren unter den Bedingungen der Wechselwirkungschromatographie sollte mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden, die im Jahre 1996 von Guttman, Di Marzio und Douglas publiziert wurden³⁾, wonach die Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und der stationären Phase durch eine Kombination von Größenausschlusseffekten und Adsorptionseffekten beschrieben werden können. Durch Modellrechnungen war in dieser Arbeit gezeigt worden, welchen Einfluss die Architektur und die chemische Zusammensetzung der Kammcopolymeren auf das chromatographische Verhalten ausüben. Für Blockcopolymere gelang es bereits zuvor, diese Berechnungen mit experimentellen Ergebnissen aus der kritischen Chromatographie zu verifizieren^{4,5)}; für entsprechende Kammcopolymere lagen jedoch bisher keine experimentellen Untersuchungen vor. Ziel der Arbeit war daher auch zu untersuchen, ob die Vorhersagen von Guttman, Di Marzio und Douglas mit dem Elutionsverhalten von verschiedenen Kammcopolymerstrukturen übereinstimmen und welchen Einfluß die Anzahl und die Länge der Seitenketten auf das Elutionsverhalten der Kammcopolymeren haben.

2 Theoretischer Teil

2.1 Synthesewege für kammförmige Polymere

Für die Synthese von kammförmigen Polymeren stehen prinzipiell drei verschiedene Varianten zur Auswahl, die "grafting-from" Methode, die "grafting-onto" Methode und die Synthese unter Verwendung von Makromonomeren.

Die so erhaltenen Kammcopolymeren lassen sich mit verschiedenen Parametern charakterisieren, so durch die Länge der Seitenketten, die Länge des Polymerrückgrats und den Abstand zwischen den Seitenketten entlang der Rückgratkette, in der Literatur auch als "Spacing" bezeichnet (s. Schema 2.1).



Schema 2.1. Struktur eines Kammcopolymeren (schematisch).

2.2 Synthese durch die "grafting from"-Methode

Bei der "grafting-from"-Methode wird in einem ersten Reaktionsschritt das Polymerrückgrat hergestellt. In einem zweiten Schritt werden dann die Seitenketten auf das Rückgrat polymerisiert (s. Abb. 2.1). Die Initiierung der Polymerisation gelingt entweder durch γ -Strahlen- oder Elektronenbeschuss oder durch den Einbau von Monomeren mit reaktiven Gruppen (z.B. Säurechloride, Borane oder Alkylhalogenide), welche zu initiierungsfähigen Endgruppen, wie z.B. Peroxiden, umgesetzt werden können⁶⁾. Die Seitenkettenpolymerisation kann sowohl radikalisch als auch kationisch oder anionisch durchgeführt werden, wobei bei den beiden letzten Methoden Einschränkungen bei der Wahl der Monomeren gemacht werden müssen.

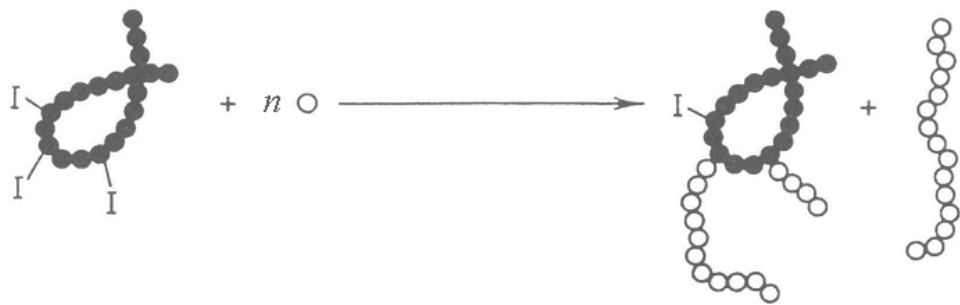


Abb. 2.1. Herstellung von Kammpolymeren mit der "grafting-from"-Methode (I: Initiatorgruppe) (schematisch).

Der Vorteil der "grafting-from"-Methode liegt darin, dass die Molmasse des Polymerrückgrats genau eingestellt werden kann, von Nachteil ist, dass direkt weder Informationen über Molmasse und Molmassenverteilungen der Seitenketten noch über die Verteilung der Seitenketten entlang der Rückgratketten direkt erhalten werden können. Selbst bei genauer Kenntnis der Anzahl an funktionellen Gruppen ist es nicht möglich, eine Aussage über die Anzahl an Seitenketten zu machen, da es während der Polymerisation zu Veränderungen der Anzahl der funktionellen Gruppen kommen kann⁷⁾.

2.3 Synthese durch die "grafting onto"-Methode

Bei der "grafting-onto"-Methode werden am späteren Polymerrückgrat gezielt funktionelle Gruppen angebracht, die das "Ankoppeln" von Seitenketten erlauben (Abb. 2.2). Diese Seitenketten werden ihrerseits vorgebildet und mit reaktiven Endgruppen versehen, die dann mit den funktionellen Gruppen des Rückgrats reagieren. Häufig lassen sich die Kettenenden von "lebenden" Polymeren direkt für die Umsetzung mit den reaktiven Gruppen am Rückgratpolymeren nutzen. Der große Nachteil dieser Methode ist aber, dass das Kammrohprodukt sowohl überschüssige Seitenketten als auch nicht umgesetztes Rückgrat enthält. Der Vorteil der "grafting-onto"-Methode gegenüber der "grafting-from"-Methode ist dagegen, dass sowohl Rückgratpolymeres als auch Seitenketten fertig vorliegen und so in Bezug auf Molmasse und Molmassenverteilung genau charakterisiert werden können⁸⁾.

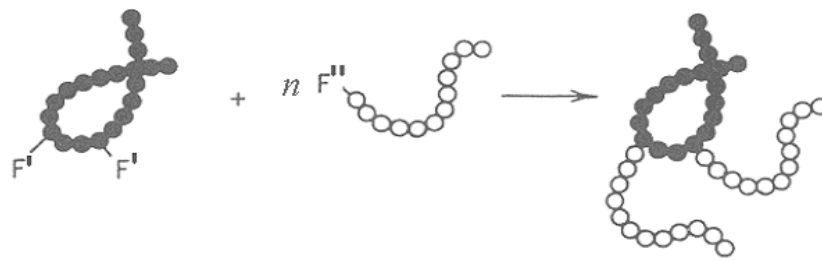


Abb. 2.2. Herstellung von Kammpolymeren mit der "grafting-onto"-Methode (F', F'': funktionelle Gruppen) (schematisch).

Wie auch bei der "grafting-from"-Methode kann sich die Anzahl der funktionellen Gruppen von der späteren Zahl der Seitenketten unterscheiden, da die entsprechenden funktionellen Gruppen durch Nebenreaktionen deaktiviert werden können. Da die Molmassen von Rückgrat und Seitenketten genau bekannt sind, ist es anhand der Molmassen des fertigen Kammpolymeren jedoch möglich, die Zahl der Seitenketten im Kammcopolymeren zu berechnen.

2.4 Synthese durch die Makromonomer-Methode

Die durch Milkovich⁹⁾ eingeführte Verbindungsklasse der Makromonomeren (MM) gestattet es, Kammcopolymere mit genau definierter Struktur durch Copolymerisation herzustellen. Bei statistischen Copolymeren hängt die Zusammensetzung der Ketten im wesentlichen von der Reaktivität der Monomeren, der Zusammensetzung der Ausgangsmischung und dem Umsatz ab. Die Copolymerisationsparameter bestimmen, in welchem Verhältnis und in welcher Sequenz die Monomeren in die Ketten eingebaut werden. Da sich mit steigendem Umsatz die Konzentrationsverhältnisse im Monomergemisch ändern, entstehen im Lauf der Synthese Copolymere, die eine unterschiedliche Zusammensetzung besitzen. Zusätzlich können Ketten gleicher chemischer Zusammensetzung eine unterschiedliche Abfolge der Monomereinheiten entlang der Kette aufweisen.

Bei Makromonomeren, in der Literatur auch als ω -funktionalisierte Polymere bezeichnet, handelt es sich um lineare Polymere mit einer bekannten polymerisationsfähigen Endgruppe an einem Kettenende und mit Molmassen von einigen Hunderten bis zu mehreren Tausenden^{10,11,12)}. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für Makromonomere, wie etwa zur Synthese von Polystyrol-¹³⁾ Polyoxyethylen- und Polymethylmethacrylat-Makromonomeren¹⁴⁻¹⁶⁾.

Die Synthese von Kammcopolymeren mit der Makromonomertechnik ermöglicht es, die Länge des Polymerrückgrats und den Abstand der Seitenketten entlang der Polymerrückgratkette (Spacing) zu beeinflussen^{17,18)}. Die Länge der Seitenketten ist abhängig von den Synthesebedingungen der Makromonomeren. Die Länge des Polymerrückgrats wird durch die Variation der Polymerisationsparameter bestimmt; der Abstand der Seitenketten entlang der Rückgratkette ist dagegen abhängig vom molaren Verhältnis von Monomeren zu Makromonomeren und von der Reaktivität der eingesetzten Monomeren und Makromonomeren¹⁷⁾ (s. Abb. 2.3). Durch radikalische Copolymerisation ist es so möglich, eine Vielzahl von chemisch unterschiedlichen Kammcopolymerstrukturen zu realisieren¹⁹⁻²¹⁾.

In vielen Copolymerisationssystemen ist die Reaktivität des Makromonomeren nahezu identisch mit der Reaktivität der entsprechenden niedermolekularen Komponente²²⁻²⁴⁾, während bei anderen Systemen die Reaktivität des Makromonomeren und die der analogen niedermolekularen Verbindung stark voneinander differieren^{25,26)}. Zudem ist bei einer Vielzahl von Copolymersystemen ein direkter Zusammenhang zwischen der Reaktivitätsabnahme und der Länge des Makromonomeren zu beobachten²⁷⁻²⁹⁾.

Von Müller et al. wurden zahlreiche Untersuchungen zur Kinetik der Polymerisation von ω -Methacryloyl-PMMA-Makromonomeren mit Methylmethacrylat durchgeführt^{30,31)}; Phasenseparations- und Inkompatibilitätseffekte sind bei diesem System vollständig auszuschließen³²⁾. Nach Müller et al. nimmt die Reaktivität der Makromonomeren mit wachsender Konzentration und mit steigender Kettenlänge stark ab; dieses ist verursacht durch die hohe Viskosität der Reaktionslösung, die die Mobilität des Makromonomeren herabsetzt^{33,34)}. Müller et al. konnten ferner zeigen, dass die Reaktivität des Makromonomeren mit steigendem molaren Verhältnis an Makromonomeren aufgrund steigender Segmentdichte am Reaktionszentrum abnimmt. Bei geringer Makromonomerkonzentration und großem Abstand der Seitenketten ist dagegen die Reaktivität der Makromonomere unabhängig von deren Länge³⁰⁾. Zudem kommt es bei chemisch sehr unterschiedlichen Monomeren und Makromonomeren zu Inkompatibilitätseffekten, die eine vollständige Entmischung der Reaktionslösung zur Folge haben können³⁰⁾. Weiter konnten Gnanou und Lutz²⁴⁾ am Beispiel der Copolymerisation von Polystyrol-Makromonomeren und α -Methylstyrol extrem komplizierte Abhängigkeiten feststellen; hiernach beeinflusst sowohl das Lösungsmittel als auch die Konzentration an Monomeren und Makromonomeren die Copolymerisation. Ferner wurden auch der Einfluss der Gesamtkonzentration an Polystyrol-Makromonomeren³³⁾, die Konzentration an α -Methylstyrol³⁴⁾ und der Art des Lösungsmittels³⁵⁾ ausgiebig diskutiert.

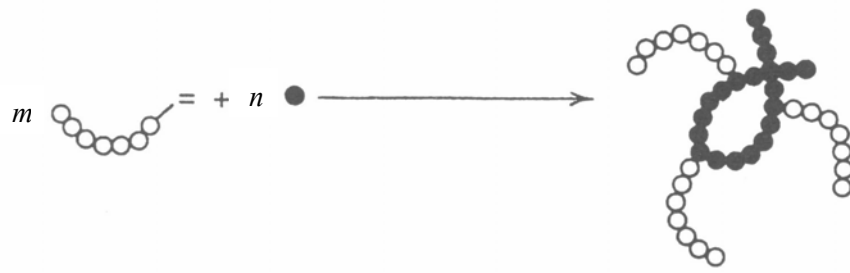


Abb. 2.3. Herstellung von Kammpolymeren mit der Makromonomer-Methode (●: Monomeres) (schematisch).

Das Kammrohprodukt enthält somit nicht nur umgesetztes Makromonomeres sondern auch nicht vollständig funktionalisierte Makromonomere und homopolymerisiertes Polymerückgrat. Da das Makromonomere vorgeformt ist, kann es in Bezug auf seine Molmasse und seine Molmassenverteilung charakterisiert werden. Für die genaue Beschreibung des Kammpolymeren fehlen aber noch Informationen über die Anzahl der im Kammpolymeren vorhandenen Seitenketten und die Molmasse des Polymerrückgrats.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Kammpolymere unter Verwendung von Makromonomeren nach zwei unterschiedlichen Varianten synthetisiert, der "konventionellen" radikalischen Polymerisation und der "Atom-Transfer-Radical-Polymerization" (ATRP).

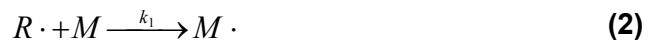
2.4.1 "Konventionelle" radikalische Polymerisation zur Herstellung von Kammpolymeren

Die "konventionelle" radikalische Polymerisation ist die industriell am häufigsten genutzte Polymerisationsvariante. Viele Produkte können aufgrund der Tatsache, dass im Gegensatz zur "lebenden" Polymerisation keine besonderen Anforderungen an das Lösungsmittel, die Temperatur oder die Reinheit der Monomeren gestellt werden, kostengünstig hergestellt werden. Die "konventionelle" radikalische Polymerisation erlaubt zudem, eine Vielzahl an Monomeren zu polymerisieren. Sie wird auch zur Copolymerisation von vielen Monomeren angewendet, wo bei anderen Mechanismen (anionisch, kationisch) Einschränkungen bestehen³⁶⁾.

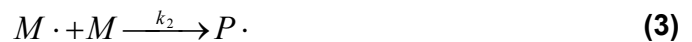
Die radikalische Polymerisation wird durch Radikale ausgelöst, die durch den Zerfall eines Initiatormoleküls I entstehen. Hierzu wird eine kovalente Bindung homolytisch gespalten, was thermisch (Benzoylperoxid BPO, Azobisisobutyronitril AIBN), chemisch durch Redoxprozesse (H_2O_2/Fe^{2+}), elektrochemisch oder photochemisch geschehen kann³⁷⁾. Die Initiatorradikale $R\bullet$, die durch den Zerfall des Initiators I entstehen, bilden in einem zweiten

Reaktionsschritt mit dem Monomeren M Monomerradikale $M\cdot$. Diese reagieren dann mit weiteren Monomermolekülen zu wachsenden Ketten $P\cdot$ (s. Gl.(1), Gl.(2), Gl.(3) und Gl.(4)).

Initiierung:

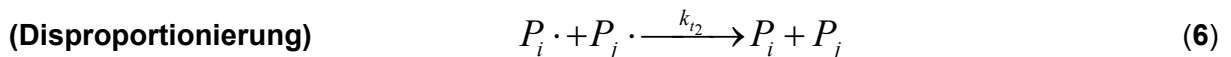
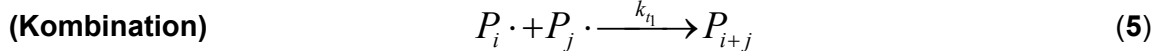


Wachstumsreaktion:



Im Gegensatz zu kontrollierten Polymerisationsvarianten, bei denen die wachsenden Ketten meist "lebend" bleiben, kombinieren und disproportionieren die Polymerradikale miteinander und bilden Polymerketten, die nicht weiter wachsen können. Welche der Abbruchreaktionen stattfindet, ist abhängig von der Struktur der Radikale; sekundäre Radikale kombinieren bevorzugt, tertiäre Radikale tendieren aufgrund ihrer sterischen Hinderung zur Disproportionierung (Gl.(5) und Gl.(6)).

Abbruchreaktionen:



Die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Reaktionsschritte werden mit k_d , k_i , k_p und k_t bezeichnet. Da durch den Zerfall des Initiators immer Radikale nachgebildet und durch die Abbruchreaktionen Radikale vernichtet werden, entsteht nach einer sehr geringen Zeitspanne eine recht niedrige stationäre Radikalkonzentration, allerdings nur unter der Voraussetzung, dass alle Reaktionsschritte irreversibel verlaufen, d.h. die Initiatorkonzentration konstant bleibt und Monomere nur durch Wachstumsreaktionen verbraucht werden.

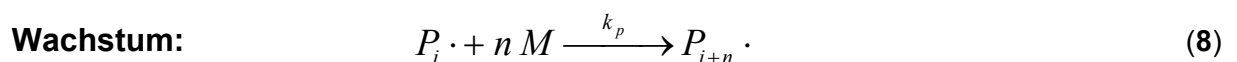
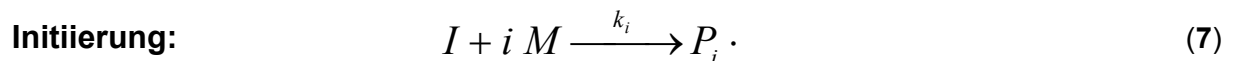
Die radikalische Polymerisation hat jedoch einen erheblichen Nachteil: die kurze Lebensdauer der wachsenden Radikale aufgrund von Kettenabbruch- und Kettentransferreaktionen. Die Kontrolle der Kettenlänge ist so nur sehr bedingt möglich. Die erhaltenen Proben besitzen eine breite Molmassenverteilung, besonders bei Polymerisationen zu hohen Umsätzen^{38,39}.

Es ist möglich, Kammstrukturen mit mittlerer bis breiter Molmassenverteilung durch radikalische Copolymerisation von Makromonomeren mit entsprechenden Monomeren herzustellen⁴⁰⁾. Die Polymerisation wird in der Regel in Substanz oder in Lösung durchgeführt⁴¹⁾, als Lösungsmittel kommen inerte Lösungsmittel wie z.B. Ester, Ketone und Kohlenwasserstoffe in Frage. Die Initiierung der Polymerisation erfolgt mit den üblichen Per- oder Azoverbindungen, wie z.B. Dibenzoylperoxid oder Azoisobutyronitril; die Konzentration an Makromonomeren in der Reaktionslösung liegt hierbei zwischen 10 und 50 Gew.-%; in seltenen Fällen ist es auch möglich, bis zu 90 Gew.-% Makromonomere einzubauen⁴²⁾. Auch zur Homopolymerisation von Makromonomeren gibt es in der Literatur recht unterschiedliche Angaben; Severini et al.⁴³⁾ konnten an ω -Methacryloyl-Vinylpyridinmakromonomeren ebenso wie Bonardi et al.⁴⁴⁾ an ω -Acryloyl-Dodecylacrylat keine Homopolymerisation der Makromonomeren beobachten; Masson et al.⁴⁵⁾ beschrieben dagegen die erfolgreiche Homopolymerisation von ω -Methacryloyl-Polystyrol-Makromonomeren.

2.4.2 Synthese von Kammpolymeren durch Atom-Transfer-Radical Polymerization

In den fünfziger Jahren wurde mit der lebenden ionischen Polymerisation von Vinylmonomeren ein neuartiger Mechanismus entdeckt, der seitdem immer mehr an Bedeutung gewonnen hat⁴⁶⁻⁴⁸⁾. Durch die anionische lebende Polymerisation ist es gelungen, Polymere mit definierter Molmasse und enger Molmassenverteilung herzustellen; zudem erlaubt der Mechanismus der lebenden Polymerisation die zielgerichtete Synthese von verschiedenen Polymerstrukturen⁸⁾. So ist es mit der lebenden Polymerisation möglich, Blockcopolymere in einer "Ein-Topf-Synthese" herzustellen; nachdem das eine Monomere total aufgebraucht ist, wird das zweite Monomere der Reaktionslösung zugefügt.

Die ideale lebende Polymerisation lässt sich durch folgende Reaktionsschritte beschreiben (Gl.(7) und Gl.(8)):



Hierbei bezeichnet I den Initiator, M das Monomere und $P_i \cdot$ eine aktive Polymerkette. Durch ein geeignetes Reagenz wird die Polymerisation abgebrochen. Eine Polymerisation ist dann als lebend zu bezeichnen, wenn während des Kettenwachstums weder Abbruchreaktionen durch Kombination oder Disproportionierung noch Transferreaktionen stattfinden⁴⁹⁾. Die Zahl

der wachstumsaktiven Zentren während der Reaktion ist bei der Polymerisation stets konstant, und die erhaltenen Produkte besitzen eine geringe Polydispersität ($PD = M_w/M_n$)⁵⁰⁾.

Da die Anzahl der durch ionische Polymerisation zugängigen Polymersysteme stark limitiert ist, ist eine radikalische Polymerisationsvariante wünschenswert, die der lebenden gleicht, bei der es also nicht zu Kettenübertragung oder Kettenabbruch kommt.

In Jahren 1994 wurde von K. Matyjaszewski eine neue Form der kontrollierten radikalischen Polymerisation publiziert^{51,52)}; in diesem Fall wird ein Metallion zur Übertragung eines Halogenatoms verwendet (Atom-Transfer-Radical-Polymerization (ATRP)). Die homolytische Spaltung einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung wird z.B. durch einen Kupferkomplex erreicht, der unter Oxidation ($Cu(I) \rightarrow Cu(II)$) das Halogen bindet. Der Kupfer-Komplex fungiert als Transfer-Reagens zur Abstraktion des Halogens aus einer Verbindung $R-Br$ ^{53,54)}.

Als Ligand werden verschiedene Amine (z.B. dNbipy: 4,4'-di-(5-Nonyl)-2,2'-bipyridin) verwendet, die das Kupferatom in Lösung halten und so komplexieren, dass es das Halogenid aufnehmen kann⁵⁵⁾ (s. Abb. 2.4).

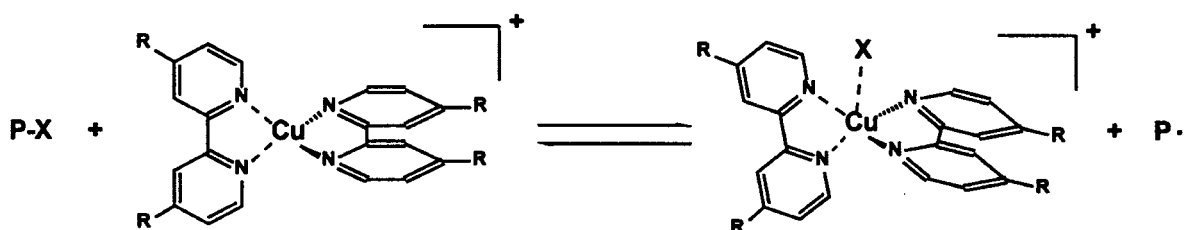
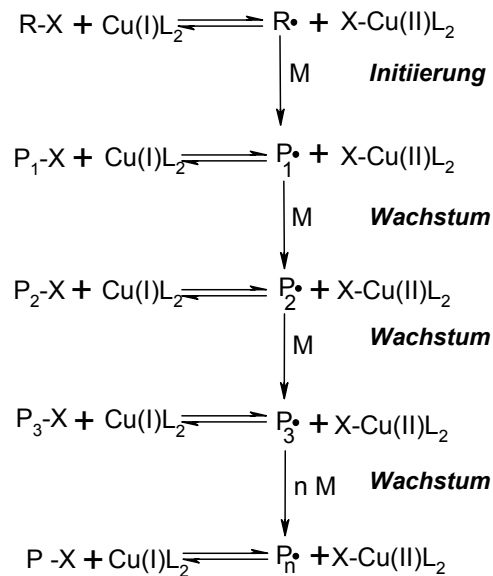


Abb. 2.4. Redox-Gleichgewicht des Kupfer-Komplexes bei der ATRP.

Als Initiatoren werden in der Regel einfache Alkylhalogenide verwendet⁵⁶⁾. Hierbei wird das Radikal $R \bullet$ durch Abstraktion des Halogens X aus dem Initiator $R-X$ durch homolytische Spaltung der Kohlenstoff-Halogenid-Bindung erhalten (s. Schema 2.2). Das so gebildete Radikal $R \bullet$ kann die Polymerisation starten und mit dem im Reaktionsgemisch vorhandenen Monomeren reagieren; es bildet sich hierbei das aktive Polymere $P_1 \bullet$; $P_1 \bullet$ ist nun entweder in der Lage, mit weiteren Monomermolekülen unter Bildung von Oligomeren $P_n \bullet$ zu reagieren oder ein Halogen aus dem Kupfer-Komplex $X-Cu(II)L_2$ zu abstrahieren und so in das desaktivierte Polymere P_1-X überzugehen; P_1-X kann jedoch jederzeit wieder in den aktivierten Zustand überwechseln und weiter an der Polymerisation teilnehmen. Die Konzentration an freien Radikalen ist bei dieser Variante stets sehr gering⁵⁷⁾.



Schema 2.2. Initiierung und Wachstumsschritte mit den dazugehörigen Gleichgewichten der aktiven und desaktivierten Polymeren bei der ATRP (L: dNbipy).

Obwohl Kettenabbruchreaktionen ähnlich wie bei der konventionellen radikalischen Polymerisation nicht vollständig auszuschließen sind, ist es dennoch möglich, die Zahl der Kettenabbrüche durch geeignete Wahl der Bedingungen entscheidend zu verringern⁴⁸⁾. Die so erhaltenen Produkte besitzen eine sehr geringe Polydispersität ($\text{PD} = M_w/M_n \sim 1,10$)⁵⁸⁻⁶⁰⁾. Zudem kann mit der ATRP, im Gegensatz zu anderen kontrollierten Polymerisationsvarianten wie der anionischen oder kationischen Polymerisation, eine Vielzahl von Monomeren, vorzugsweise Acrylate polymerisiert werden^{8,61)}. Dies ermöglicht es, Polymerstrukturen mit bestimmtem Struktur-Eigenschaftsverhalten ("Tailor-Made Polymers") wie z.B. Block- und Kammcopolymere herzustellen^{62,63)}.

In Abb. 2.5 sind einige typische Liganden für die ATRP zusammengestellt⁵⁵⁾. Die Liganden werden anhand ihrer Koordination (ein-, zwei-, drei- und vierzählig), ihres Typs (aromatische Amine und Imine) und ihrer Geometrie (linear, cyclisch und verzweigt) unterschieden.

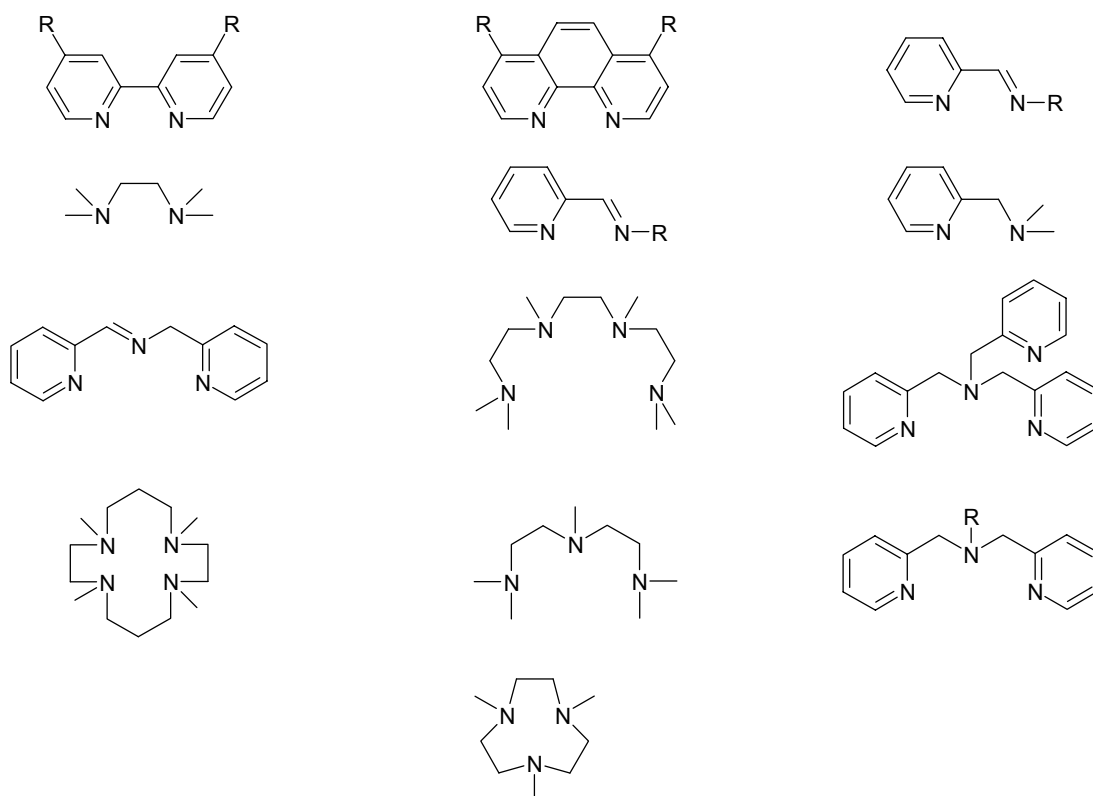
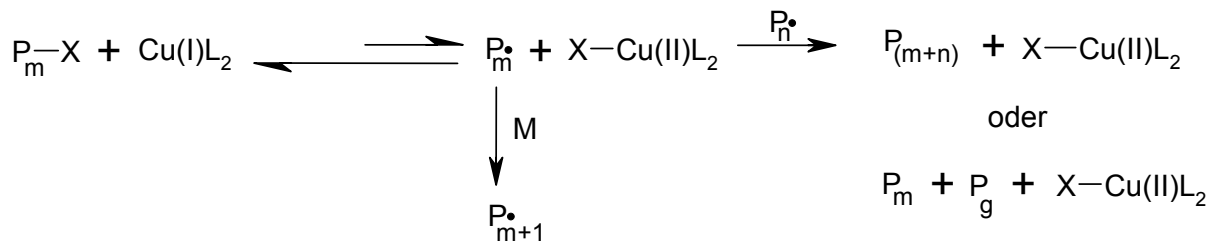


Abb. 2.5. Einige typische Liganden für die ATRP.

Damit wirklich eine Kontrolle über die Polymerisation gegeben ist, müssen einige wichtige Bedingungen eingehalten werden⁶⁴⁾.

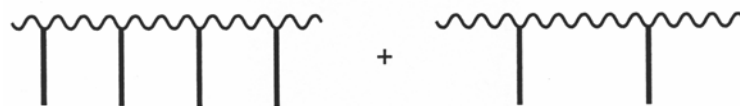
- Die Geschwindigkeit der Initiierung muss mindestens genauso groß sein wie die Geschwindigkeit des Kettenwachstums ($R_i \geq R_p$). Aus diesem Grund werden oft Initiatoren verwendet, die dem wachsenden Polymeren sehr ähnlich sind^{48,65)}.
- Die Gleichgewichtskonstanten für den Austausch zwischen der aktiven und desaktivierten Spezies müssen größer sein als die Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums. Falls dies nicht der Fall ist, können sich breite und multimodale Verteilungen ergeben, da die aktiven Ketten eine unterschiedliche Anzahl an Monomermolekülen anlagern, bevor diese wieder in den desaktivierten Zustand übergehen^{65,66)}.
- Das Gleichgewicht muss immer auf der Seite der desaktivierten Polymeren liegen; die Konzentration an Radikalen ist dann möglichst klein, und Abbruchreaktionen können somit unterdrückt werden⁶⁷⁾ (s. Schema 2.3).



Schema 2.3. Abbruch durch Kombination und Disproportionierung bei der ATRP.

Auch zum Herstellen von Kammcopolymeren mit geringer Dispersität des Rückgrats bietet sich die ATRP an. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass im Gegensatz zur "konventioneller" radikalischen Polymerisation unterschiedliche Copolymerstrukturen erhalten werden; die hierbei gebildeten Kammcopolymeren unterscheiden sich, wie unter dargelegt, in Bezug auf ihre chemische Heterogenität^{31,58}.

Die meisten radikalischen Copolymerisationssysteme besitzen keine idealen Copolymerisationsparameter ($r_1 = 1$, $r_2 = 1$), d.h. während der Polymerisation ändert sich das Verhältnis der eingesetzten Monomeren stetig. Wird das Makromonomere schneller als das niedermolekulare Monomere eingebaut, sind gegen Ende der Reaktion im Ansatz viel weniger Makromonomere als Monomere vorhanden; demzufolge erhalten die zu Beginn der Reaktion entstandenen Kammpolymeren einen größeren Anteil an Makromonomeren als Kammcopolymeren, die sich erst gegen Ende der Reaktion bilden. Diese Änderung der chemischen Zusammensetzung wird als chemische Heterogenität oder nach Müller als Heterogenität erster Ordnung bezeichnet⁸⁾.



Bei der ATRP handelt es sich im Gegensatz dazu um eine kontrollierte radikalische Reaktion, d.h., die Konzentration an freien Radikalen ist zu jedem Zeitpunkt der Reaktion so gering, dass Abbruchreaktionen praktisch nicht stattfinden. Das Makromolekül wächst somit über den gesamten Polymerisationsprozess, bis kein Monomeres mehr vorhanden ist. Im statistischen Mittel trägt daher jedes Makromolekül die gleiche Anzahl an Seitenketten; diese Seitenketten müssen jedoch nicht gleichmäßig über die Rückgratkette verteilt sein; dies wird in der Literatur häufig auch als Heterogenität zweiter Ordnung bezeichnet⁸⁾:



2.5 Herstellung von Makromonomeren

Makromonomere haben sich in den letzten Jahren zu sehr effektiven und anerkannten Ausgangsstoffen für die Herstellung von Polymeren mit besonderem Struktur-Eigenschaftsverhalten entwickelt^{16,17)}. Unter Makromonomeren sind, wie bereits in Abschnitt 2.4 erwähnt, lineare Polymere mit polymerisationsfähigen Endgruppen an einem Kettenende und Molmassen von einigen Hundert bis mehreren Tausend zu verstehen.

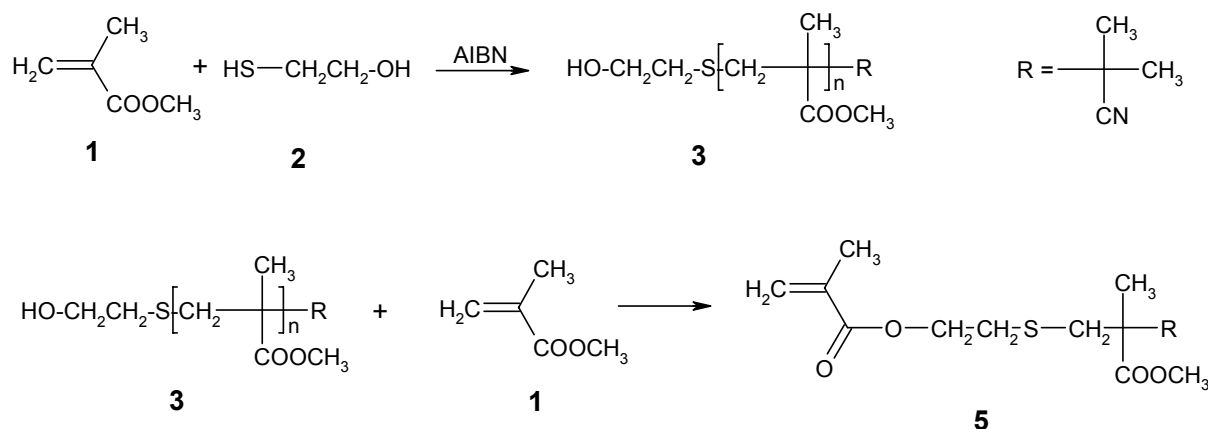
Zum Herstellen von Makromonomeren mit definierter Struktur und enger Molmassenverteilung bedient man sich in der Forschung meist der lebenden Polymerisation (z.B. anionische Polymerisation)⁶⁸⁾. Diese Polymerisationsmethode hat in der industriellen Praxis bisher aber nur eine sehr untergeordnete Bedeutung erlangt, da viele Monomere sich nicht anionisch polymerisieren lassen und besonders hohe Anforderungen an die Qualität der Ausgangsverbindungen gestellt werden⁶⁹⁾.

Inzwischen finden sich in der Literatur, und besonders in der Patentliteratur, viele Möglichkeiten, um entsprechende Makromonomere herzustellen. Es handelt sich hierbei stets um zweistufige Synthesevarianten, bei dem zunächst funktionelle Präpolymere, z.B. ω -Hydroxy-Makromonomere, synthetisiert werden; die so erhaltenen Präpolymeren werden anschließend in einem zweiten Reaktionsschritt in einer polymeranalogen Reaktion zum gewünschten Makromonomeren, z.B. zu einem ω -Methacryloyl-Makromonomeren, umgesetzt^{22,44)}. Als eine andere Möglichkeit, Makromonomere herzustellen, hat sich die Gruppen-Transfer-Polymerisation (GTP) etabliert. In der Literatur findet sich diesbezüglich eine Vielzahl von Arbeiten, auf die aber hier nicht eingegangen werden soll⁷⁴⁾.

Viele der in der Literatur beschriebenen Verfahren zur Herstellung von ω -funktionalisierten Acrylaten befassen sich mit der Synthese von Makromonomeren mit Styrol-Endgruppen⁷⁵⁾. Auch zahlreiche dicarboxy- und vinyl-funktionalisierte-PMMA-Makromonomere werden beschrieben^{76,77)}.

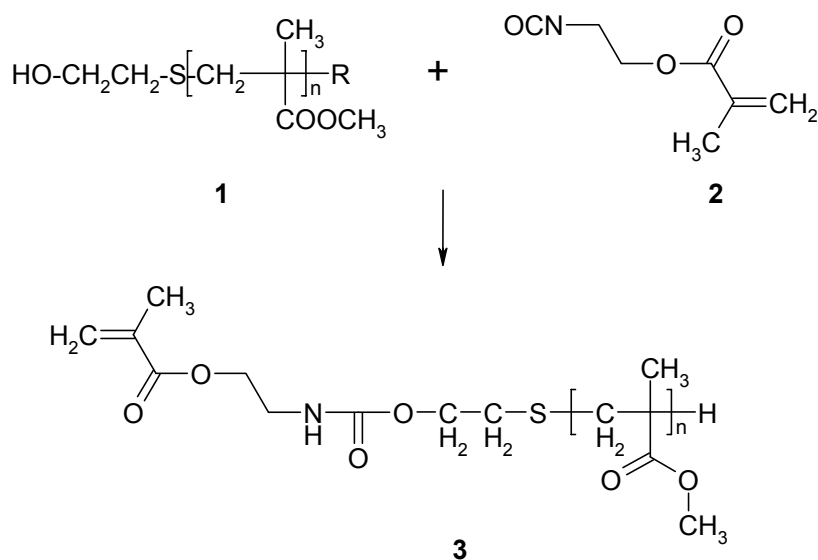
Im industriellen Maßstab erfolgt die Herstellung von ω -Methacryloyl-Acrylaten, wie am Beispiel von MMA (**1**) in Schema 2.4 gezeigt durch radikalische Polymerisation in Gegenwart von 2-Mercaptoethanol (**2**)^{16,78)}. In einem ersten Reaktionsschritt wird das HO-CH₂-CH₂-S-terminierte PMMA (**3**) mit einer Funktionalisierung von > 98% erhalten, durch anschließende Umesterung mit Methylmethacrylat entsteht das ω -Hydroxy-PMMA bzw. das entsprechende Polyalkylmethacrylat (**5**)⁷⁹⁾. Als Umesterungskatalysatoren werden bevorzugt Orthotitan-

säurester $\text{Ti}(\text{OR}_4)_4$ eingesetzt^{80,81}). In der Literatur sind zahlreiche weitere Beispiele für verschiedene Monomere beschrieben^{22,44,82}).



Schema 2.4. Synthese von ω -Methacryloyl-PMMA durch radikalische Polymerisation und anschließende Umesterung.

Eine weitere, industriell eingesetzte Variante ist in Schema 2.5 dargestellt. Das $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}$ -terminierte PMMA (1) wird mit einem Isocyanat-substituierten Methacrylsäureester (2) umgesetzt⁴¹).



Schema 2.5. Herstellung von ω -Methacryloyl-PMMA unter Verwendung von Isocyanat-substituiertem Methacrylsäureester.

Die Herstellung des ω -Methacryloyl-PMMA (5) aus (3) durch Umsetzen mit Isocyanat-substituiertem Methacrylsäureester (4) ist eine sehr schonende Methode⁸³), die in der Literatur auch zur Herstellung von anderer Methacrylsäurealkylestern beschrieben wird, z.B. die von ω -Methacryloyl-PnBMA (MM-PnBMA)⁴²).

Die erhaltenen ω -Methacryloyl-Acrylate können anschließend im technischen Maßstab zu Kammpolymerstrukturen umgesetzt werden⁸⁴⁾. Bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Makromonomeren handelt es sich um ω -Methacryloyl-PMMA und ω -Methacryloyl-PnBMA (MM-PMMA bzw. MM-PnBMA)

2.6 Flüssigchromatographie

Die physikalischen Eigenschaften von synthetischen Polymeren werden durch ihre chemische Zusammensetzung und ihre Molmasse bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Lebensdauer der aktiven Kettenenden während der Polymerisation oder der Reaktivität der oligomeren Zwischenstufen besitzen synthetische Polymere eine mehr oder weniger breite Molmassenverteilung. Copolymere bestehen aus zwei oder mehr Monomerarten; ein unterschiedlicher Einbau dieser Monomeren in die Polymerkette verursacht zusätzlich eine Verteilung in der chemischen Zusammensetzung. Des weiteren können Polymere mit unterschiedliche Architekturen entstehen, sie können z. B. linear, verzweigt, sternförmig oder cyclisch vorliegen⁸⁵⁾.

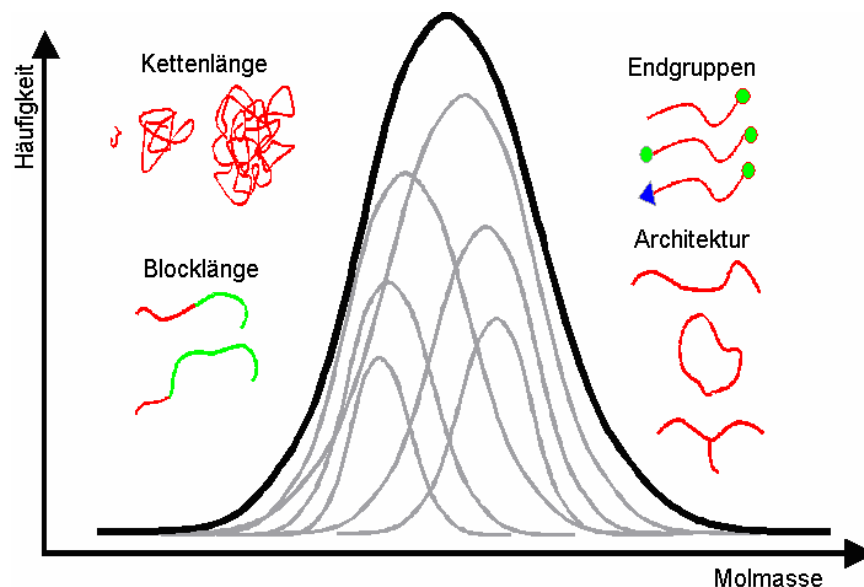


Abb. 2.6. Molekulare Heterogenität von synthetischen Polymeren.

Die Heterogenität von Polymeren in Bezug auf Molmasse, chemische Zusammensetzung, Funktionalität und molekulare Architekturen wird im Begriff "molekulare Heterogenität" zusammengefasst (s. Abb. 2.6).

Die Flüssigchromatographie von Polymeren eignet sich dazu, heterogen aufgebaute Polymere in ihre Komponenten aufzutrennen. Liegt eine Molmassenverteilung vor, so kann die Probe mit geeigneten Methoden in unterschiedliche Molmassenfraktionen zerlegt werden; für den Fall, dass gleichzeitig eine Verteilung in der chemischen Zusammensetzung

des Polymeren auftritt, ist es mit anderen Methoden möglich, die Trennung in chemisch homogene Fraktionen durchzuführen⁸⁶⁾.

Jeder chromatographische Prozess basiert auf der selektiven Verteilung eines Analyten zwischen der mobilen und der stationären Phase eines chromatographischen Systems. Das Retentionsvolumen V_r lässt sich bei Kenntnis des Verteilungskoeffizienten K_d , des Zwischenkornvolumens V_z und des Porenvolumens V_p berechnen (Gl.(8)):

$$V_r = V_z + V_p \cdot K_d \quad (8)$$

Der Verteilungskoeffizient K_d ist abhängig vom Retentionsfaktor k sowie dem Volumen der mobilen V_M und der stationären Phase V_S .

$$K_d = k \cdot \frac{V_M}{V_S} \quad (9)$$

Jede chromatographische Trennung ist mit einer Änderung der Freien-Gibbs-Energie ΔG der gelösten Moleküle verbunden. Nach Gl. 10 ist diese Änderung abhängig vom Verteilungskoeffizienten K_d bzw. von der Änderung der Enthalpie ΔH und der Entropie ΔS .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K_d \quad (10)$$

Aus Gl. 10 ergibt sich, dass ein Trennprozess sowohl durch enthalpische als auch durch entropische Vorgänge beeinflusst wird, deren Anteil abhängig ist von dem gewählten Trennsystem.

Bei der Flüssigchromatographie von Polymeren unterscheidet man zwischen drei unterschiedlichen Trennprozessen, der Größenausschlusschromatographie (SEC), der Adsorptionschromatographie (LAC) und der Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption (LC-CC)⁸⁷⁾.

2.6.1 Größenausschlusschromatographie

Bei der Größenausschlusschromatographie (SEC) erfolgt die Trennung der gelösten Polymermoleküle durch deren selektive Verteilung zwischen dem Zwischenkornvolumen V_Z und dem Porenvolumen V_p der Trennsäule.

Die Volumenverhältnisse einer SEC-Säule sind so ausgelegt, dass ein möglichst großes Porenvolumen für die Trennung zur Verfügung steht. Das Säulenmaterial der SEC-Säulen besteht meist aus Polystyrol, das mit Divinylbenzol vernetzt ist. Die Trennung der gelösten Polymermoleküle erfolgt nach ihrem hydrodynamischen Volumen. Das hydrodynamische Volumen ist eine Funktion von Kettenlänge, chemischer Zusammensetzung und Konformation des Makromoleküls; bei linearen Homopolymeren besteht eine direkte Korrelation zwischen dem hydrodynamischen Volumen des Makromoleküls und der Kettenlänge bzw. der Molmasse. Bei chemisch heterogenen Polymeren wie etwa Kamm- oder Blockcopolymeren ist ein solch eindeutiger Zusammenhang nicht gegeben.

Bei der chromatographischen Trennung werden die gelösten Polymermoleküle durch das Zwischenkornvolumen der stationären Phase transportiert; Moleküle mit einem großen hydrodynamischen Volumen haben dabei nicht die Möglichkeit, in die Poren der stationären Phase einzudringen; sie verlassen nach dem Durchströmen des Zwischenkornvolumens als erste die chromatographische Säule. Mit abnehmendem hydrodynamischem Volumen können die Polymermoleküle tiefer in die Poren der stationären Phase wandern, demzufolge werden kleine Moleküle verzögert von der stationären Phase eluiert.

Im idealisierten Fall der Größenausschlusschromatographie wird angenommen, dass zwischen dem gelösten Polymerknäuel und der stationären Phase keinerlei enthalpische Wechselwirkungen auftreten. Diese Annahme kann bei der Verwendung von thermodynamisch guten Lösungsmitteln als gültig angesehen werden; die Trennung erfolgt dann ausschließlich aufgrund von entropischen Effekten (Gl. 11):

$$\Delta H = 0 \quad \Rightarrow \quad K_d = e^{\frac{\Delta S}{R}} \quad (11)$$

Die entropischen Effekte beruhen dabei auf einer Konformationsänderung des Polymerknäuels. Beim Eindringen eines Polymerknäuels in eine Pore wird das Knäuel deformiert, so dass es nicht mehr in seiner energetisch günstigsten Konformation vorliegt. Dem Polymerknäuel steht in der Pore nun eine geringere Anzahl von Freiheitsgraden zur Verfügung; dies bedingt eine Entropieerniedrigung, die abhängig von der Größe der Pore und des Polymerknäuels ist.

Kleine Moleküle sind dagegen in der Lage, ungehindert in die Poren einzudringen und erleiden keine Entropieerniedrigung. Für kleine Moleküle ist $\Delta S = 0$ und $K_d = 1$; daher erfolgt keine Trennung. Diesen Fall nennt man totale Permeation (s. Abb. 2.7).

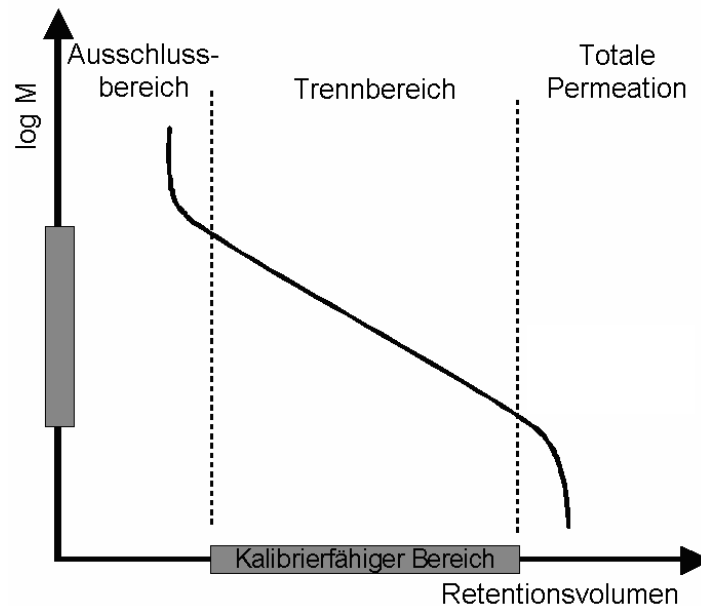


Abb. 2.7. Abhängigkeit des Retentionsvolumens eines Polymeren vom hydrodynamischen Volumen im SEC-Modus

Polymerknäuele mittlerer Größe dringen in die Poren ein, wobei ein Entropieverlust in Abhängigkeit von der Größe des hydrodynamischen Volumens erfolgt. In diesem Fall ist $\Delta S < 0$, und $K_d < 1$. Überschreitet das hydrodynamische Volumen der Polymerprobe einen bestimmten Grenzwert, so ist die Probe nicht mehr in der Lage, in die Poren der stationären Phasen zu gelangen; in diesem Fall ist der Verteilungskoeffizient $K_d = 0$, d.h., es findet keine Auftrennung nach der Molmasse statt. In der Literatur wird dieses Grenzwert auch als Ausschlussbereich bezeichnet (s. Abb. 2.7).

Das Retentionsvolumen V_r lässt sich für die ideale Größenausschlusschromatographie bei Kenntnis des Verteilungskoeffizienten K_d , des Zwischenkornvolumens V_Z und des Porenvolumens V_P berechnen (Gl. 12)^{3,88,89}:

$$V_r = V_Z + V_P \cdot K_d \quad (12)$$

Unter realen Bedingungen ist der Trennmechanismus der SEC jedoch nicht allein mit entropischen Effekten zu beschreiben; beim Eindringen des Polymeren in die Pore kommt es in vielen Fällen zu Wechselwirkungen zwischen dem Probenmolekül und der Oberfläche der

stationären Phase. Zu dem Betrag der Entropieänderung addiert sich dann der Anteil der Enthalpieänderung.

Das Ziel der Größenausschlusschromatographie ist die Bestimmung von Molmasse und Molmassenverteilung einer zu untersuchenden Polymerprobe. Der experimentell zugängliche Parameter ist das Retentionsvolumen, das direkt mit dem hydrodynamischen Volumen, nicht jedoch mit der Molmasse korreliert. Die Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Retentionsvolumen V_r und Molmasse erfolgt durch Kalibrieren mit engverteilten Polymerstandards bekannter Molmasse.

Wie aus Abb. 2.7 ersichtlich, gibt es zwischen der totalen Permeation und der Ausschlussgrenze einen Bereich, in dem der Logarithmus der Molmasse und das Retentionsvolumen miteinander korrelieren. Dieser Abschnitt ist der der optimalen Trennung; er ist jedoch nur für die gewählten Trennparameter und vor allem nur für das betreffende Polymere gültig. Bei einer substanzspezifischen Kalibrierung muss für jedes Polymere eine eigene Kalibrierkurve aufgenommen werden, was jedoch nur möglich ist, wenn Polymerstandards mit bekannter Molmasse oder bekannter Molmassenverteilung für das jeweilige Polymere zur Verfügung stehen.

Die apparativen Anforderungen zur Durchführung von SEC-Messung unterscheiden sich im Bezug auf die verwendeten stationären Phasen von anderen flüssigchromatographischen Methoden. Als Packungsmaterial wird meist ein Gel mit unterschiedlichen Korngrößen (3 bis 20 μm) und verschiedener Porengrößen (5 bis 500 nm) aus mit Divinylbenzol vernetztem Polystyrol eingesetzt. Damit ist eine Trennung in einem Molmassenbereich von 10^2 bis 10^7 g/mol möglich. Für andere Anwendungen, z. B. in der Biopolymeranalytik, stehen vernetzte Dextrane, Agarose oder auch Polyacrylamid zur Verfügung. Auch anorganische Materialien lassen sich für die SEC als stationäre Phase einsetzen; diese basieren meist auf reinen oder modifizierten Kieselgelen. Die Abmessungen der Trennsäulen sind in der Größenausschlusschromatographie größer als bei anderen Säulenchromatographieverfahren, um ein möglichst großes Porenvolumen für die Trennung zur Verfügung zu stellen; üblicherweise werden Säulen von 300 mm Länge und 8 mm Innendurchmesser verwendet.

2.6.2 Adsorptionschromatographie

Bei der Adsorptionschromatographie (LAC) sind die Wechselwirkungen zwischen den gelösten Probenmolekülen und der Oberfläche der stationären Phase entscheidend für die Trennung; aus diesem Grund ist die chemische Natur der stationären Phase der bestimmende Trennparameter.

Im idealen Fall der LAC wird angenommen, dass keine entropischen Effekte auftreten und die Trennung durch rein enthalpische Effekte gesteuert wird. Unberücksichtigt bleibt hierbei, dass jeder Adsorptionsschritt mit einer Konformationsänderung des Polymerknäuels verbunden ist. Legt man das Flow-Modell von Casassa zugrunde^{88,89)}, so erhält man für den vereinfachten Fall folgende Gleichung:

$$\Delta S = 0 \quad \Rightarrow \quad K_d = e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (16)$$

Die den Verteilungskoeffizienten K_d bestimmende Größe ist ΔH , die sich aus der Summe aller Wechselwirkungen zwischen den Probenmolekülen und der stationären Phase ergibt. Der Verteilungskoeffizient nimmt demzufolge stets den Wert $K_d > 1$ an⁹⁰⁾. Berücksichtigt man den Einfluss der Poren der stationären Phase, so lassen sich zwei Fälle unterscheiden. Im ersten Fall sind die Moleküle zu groß, um in die Poren einzudringen, sodass Wechselwirkungen nur im Zwischenkornvolumen V_Z stattfinden können. Das Retentionsvolumen hängt dann von dem Zwischenkornvolumen V_Z , dem Volumen der stationären Phase V_{Stat} und dem Verteilungskoeffizienten K_d ab (Gl. 17):

$$V_r = V_Z + V_{Stat} \cdot K_d \quad (17)$$

Im zweiten Fall können sich die gelösten Moleküle ohne Einschränkung mit der mobilen Phase im Porenvolumen bewegen, wodurch sich das Retentionsvolumen um das des Porenvolumens V_p erhöht (Gl. 18):

$$V_r = V_Z + V_p + V_{Stat} \cdot K_d \quad (18)$$

Unter realen Bedingungen müssen jedoch auch entropische Effekte berücksichtigt werden. Die Porengrößenverteilung der stationären Phase gestattet es nur einem Teil der Probenmoleküle, ohne Konformationsänderungen in die Poren einzudringen. Wie bei der realen SEC ist der Verteilungskoeffizient abhängig von der Änderung der Enthalpie ΔH und der Änderung der Entropie ΔS . Dies führt zu folgender Gleichung für das Retentionsvolumen (Gl. 19):

$$V_r = V_Z + (K_{SEC} \cdot K_{el})V_p + K_d V_{Stat} \quad (19)$$

Die Ähnlichkeit der Ausdrücke für das Retentionsvolumen bei SEC und LAC beruht auf der Tatsache, dass im realen Fall für die Trennungen nach dem einen oder anderen Mechanismus die gleichen Triebkräfte wirksam sind. Die Entscheidung für einen der beiden Mechanismen und deren Unterschiede sind nur abhängig von ΔH und ΔS .

Polydisperse Proben werden im LAC-Modus in Richtung steigender Molmassen eluiert (s. Abb. 2.8). Die Ursache hierfür kann gut mit dem "Multiple-Attachment"-Mechanismus erklärt werden. Glöckner⁹¹⁾ beschreibt so die abrupte Veränderung des Retentionsvolumens bei geringen Änderungen in der Zusammensetzung in der mobilen Phase. Grundlegende Annahme ist, dass Polymere aus einer großen Anzahl von Monomereinheiten aufgebaut sind, die prinzipiell alle gleichberechtigt mit der stationären Phase wechselwirken können. Aufgrund der unterschiedlichen Konformation von freien oder teilweise adsorbierten Polymerknäueln sind jedoch nicht alle Monomereinheiten in der Lage, diese Wechselwirkungen mit der stationären Phase einzugehen. Daher können nur Abschnitte der gesamten Kette adsorbiert werden; die Länge dieser Abschnitte variiert von Knäuel zu Knäuel. Mit steigender Anzahl an Monomereinheiten in diesem Kettenabschnitt wächst die Wahrscheinlichkeit für eine Adsorption exponentiell an; folglich besitzen längere Ketten wesentlich größere Retentionsvolumina als kurze Ketten.

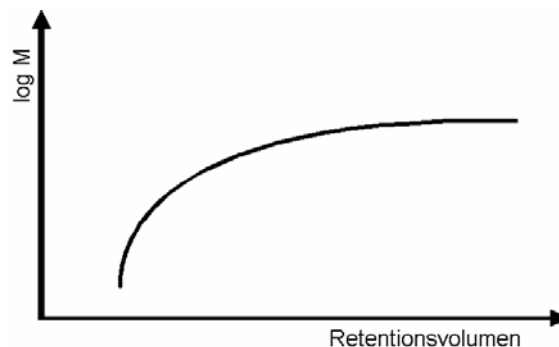


Abb. 2.8. Abhängigkeit des Retentionsvolumens eines Polymeren von der Molmasse im LAC-Modus.

Ob Makromoleküle von der stationären Phase eluiert werden, ist zunächst von der Adsorptionseenthalpie abhängig; unterhalb eines Schwellenwertes ist die kinetische Energie des Polymeren so groß, dass diese nicht an der stationären Phase haften bleiben und unverzögert von der stationären Phase eluiert werden. Oberhalb einer bestimmten Adsorptionseenthalpie haftet das Polymere an der stationären Phase und wird zunächst von der mobilen Phase nicht weiter transportiert. Bei Polymeren, die über starke Wechselwirkungen mit der Oberfläche der stationären Phase verfügen, tritt schon bei sehr geringen Molmassen irreversible Adsorption ein. Übersteigt dagegen der Entropieverlust eines Polymerknäuels den Enthalpiegewinn, so wird dieses wieder desorbiert und von der stationären Phase eluiert.

Für Polymere sind isokratische Verfahren, bei denen die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemischs während der Elution nicht variiert wird, nur sehr bedingt anwendbar, da die Trennleistung meist nicht ausreichend ist. Durch den Einsatz der Gradiententechnik, bei der die Zusammensetzung der mobilen Phase zeitabhängig verändert wird, kann in vielen Fällen eine erhöhte Trennleistung erreicht werden.

2.6.3 Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption

Der Mechanismus, nach dem eine chromatographische Trennung verläuft, hängt, wie bereits zuvor dargestellt, vom Beitrag der enthalpischen und entropischen Wechselwirkungen ab. Überwiegt der Term $T\Delta S$ gegenüber ΔH , so erfolgt die Trennung im Größenausschlussmodus (SEC); ist die Enthalpieänderung ΔH der bestimmende Faktor, so erfolgt die Trennung im Adsorptionsmodus (LAC).

Demzufolge muss es einen Punkt geben, bei dem der SEC-Modus in den LAC-Modus übergeht; dieser Punkt wird in der Literatur als "Kritischer Punkt der Adsorption" bezeichnet^{92,98}. Am kritischen Punkt der Adsorption sind die Beiträge der enthalpischen und entropischen Wechselwirkungen exakt gleich groß und heben einander auf, d.h., beim Eindringen eines Makromoleküls in die Pore erfolgt keine Änderung der Freien-Gibbs-Energie ΔG , und der Verteilungskoeffizient K_d ist exakt Eins (Gl. 20):

$$T\Delta S = \Delta H \quad \Rightarrow \quad \Delta G = 0 \quad \Rightarrow \quad K_d = e^{\frac{-\Delta G}{RT}} = 1 \quad (20)$$

Für die Trennung bedeutet dies, dass der Entropieverlust der Makromoleküle beim Eindringen in die Poren durch die enthalpischen Wechselwirkungen der Makromoleküle mit der inneren Oberfläche der Poren gerade kompensiert wird.

Demzufolge werden Homopolymerketten unterschiedlicher Länge bei demselben Elutionsvolumen von der stationären Phase eluiert. Weisen dagegen die Polymerketten verschiedene chemische Struktur auf, dann wird für jede chemisch verschiedene Fraktion ein separater Peak im Chromatogramm erhalten^{4,99}. Dadurch findet man z.B. bei Ketten mit verschiedenen Endgruppen im Chromatogramm für jede Art der Endgruppe einen separaten Peak⁹⁶.

Von Pasch et al. wurden entsprechende Untersuchungen sowohl an Polymerblends¹⁰⁰ als auch an Blockcopolymeren^{101,102} durchgeführt, wobei sich für ein Zweiblockcopolymeren des Typs A_mB_n die Freie-Gibbs-Energie ΔG in den Teil des Blocks A und des Blocks B aufteilen

lässt; n_A entspricht hierbei der Anzahl an Wiederholungseinheiten an A, n_B der Anzahl an B (s. Gl.21).

$$\Delta G_{AB} = \sum n_A \Delta G_A + \sum n_B \Delta G_B \quad (21)$$

Am kritischen Punkt des Homopolymeren A ist $\Delta G_A = 0$, und das chromatographische Verhalten des Blockcopolymeren hängt nur vom Block B ab; demzufolge ist die Freie-Gibbs-Energie ΔG_{AB} nur eine Funktion von B (s. Gl. 22).

$$\Delta G_{AB} = \sum n_B \Delta G_B \quad (22)$$

Am kritischen Punkt des Homopolymeren B ist $\Delta G_B = 0$ und das chromatographische Verhalten nur abhängig vom Block A (s. Gl. 23).

$$\Delta G_{AB} = \sum n_A \Delta G_A \quad (23)$$

Somit ist es möglich, für ein Zweiblockcopolymeres des Typs $A_m B_n$ am kritischen Punkt des Blocks A die Länge des Blocks B zu bestimmen; am kritischen Punkt der Adsorption für B lässt sich dagegen die Länge des Blocks A ermitteln¹⁰³⁾. Entsprechende Untersuchungen wurden auch für Dreiblockcopolymere unternommen¹⁰⁴⁾.

Die kritischen Bedingungen der Adsorption sind definiert durch die Art der stationären Phase, die Zusammensetzung der mobilen Phase und die Temperatur. Jedes Abweichen von diesen Bedingungen führt dazu, dass die Probenmoleküle nicht mehr am kritischen Punkt der Adsorption von der stationären Phase eluiert werden, sondern im SEC- oder LAC-Modus (s. Abb. 2.9)^{96,102)}.

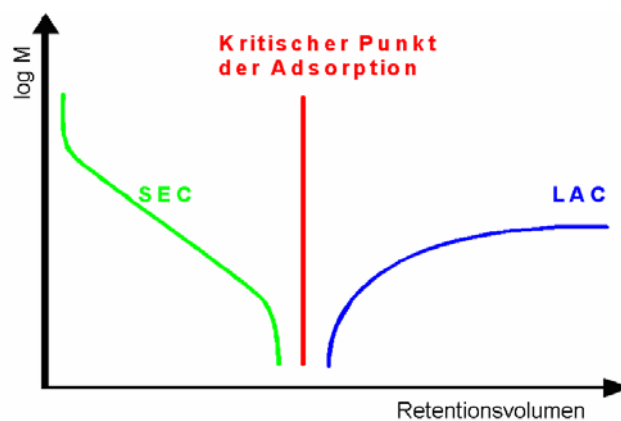


Abb. 2.9. Chromatographische Trennmodi für Polymere.

Zum Einstellen des kritischen Punktes der Adsorption müssen die Größen ΔH und ΔS gezielt und schrittweise verändert werden. Eine Möglichkeit, dies experimentell einfach zu realisieren, bietet die Verwendung einer Kombination aus thermodynamisch guten und schlechten Lösungsmitteln. Das thermodynamisch gute Lösungsmittel ist im wesentlichen für die entropischen Wechselwirkungen verantwortlich; die enthalpischen Wechselwirkungen resultieren aus dem thermodynamisch schlechten Lösungsmittel. Über die Zusammensetzung einer Mischung aus zwei Lösungsmitteln können ΔS und ΔH gezielt beeinflusst werden.

2.7 Theoretische Überlegungen zum chromatographischen Verhalten von Makromolekülen

Es gibt eine Vielzahl von theoretischen Abhandlungen zur chromatographischen Trennung von Makromolekülen an porösen Medien. Im Allgemeinen wird der Trennprozess durch eine Kombination aus hydrodynamischen und thermodynamischen Effekten beschrieben. Die Haupteinflussfaktoren für die Trennung sind die Geometrie des porösen Säulenmaterials und die Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen und der Oberfläche der stationären Phase. Viele Faktoren der chromatographischen Trennung bleiben dennoch bisher unberücksichtigt.

Theoretische Modelle beschreiben die chromatographische Trennung meist durch repulsive Größenausschlusseffekte zwischen Makromolekül und stationärer Phase. Diese Effekte verursachen beim Durchfließen einer aus Kapillaren bestehenden Pore, dass große Makromoleküle vor kleinen von der stationären Phase eluiert werden. Dies liegt daran, dass große Makromoleküle sich aufgrund ihrer Größe bevorzugt im Zentrum der Kapillare, d.h. näher dem Zentrum des parabolischen Geschwindigkeitsprofils aufhalten wo eine größere Fließgeschwindigkeit des Eluenten vorherrscht.

Di Marzio und Guttman haben, basierend auf dem Modell der repulsiven Wechselwirkungen zwischen Kapillarwand und gelöstem Makromolekül, eine Theorie entwickelt, die sich zur Beschreibung der chromatographischen Trennung von Makromolekülen auf porösen Trennphasen mit röhrenförmiger Struktur und relativ einheitlichem Porenquerschnitt eignet¹⁰⁵⁻¹⁰⁷). Höhermolekulare Makromoleküle werden nach diesem Modell aufgrund ihres stärkeren Größenausschlusseffekts zuerst durch die poröse Trennphase eluiert¹⁰⁸).

Casassa führte ein weiteres Modell zur Beschreibung der flüssigchromatographischen Trennungen von Makromolekülen in die Literatur ein, das ebenfalls auf Größenausschlusseffekten zwischen den gelösten Makromolekülen und den Porenvolumina der stationären Trennphase basiert^{88,89,109}). Ist der Durchmesser einer Pore für die Penetration eines Makro-

moleküls nicht ausreichend groß, führt dies zu einer Abnahme der Entropie des Makromoleküls. Dieser Entropieverlust ist mit repulsiven Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen und Porenoberfläche verbunden und bedingt so eine Auftrennung der Makromoleküle^{89,109}). Wie auch nach dem Modell von Guttman und Di Marzio werden hochmolekulare Makromoleküle zuerst von der stationären Phase eluiert, da die repulsiven Wechselwirkungen zwischen Makromolekül und Pore mit steigender Molmasse des Makromoleküls zunehmen.

Bei beiden Ansätze handelt es sich um komplementäre Modelle, die die chromatographische Trennung für verschiedenartige poröse Trennphasen beschreiben. Reale poröse Medien bestehen in der Regel aus einer Kombination von röhrenförmig angeordneten Strukturen und mikroporösen Partikeln, sodass sowohl hydrodynamische als auch thermodynamische Prozesse die Trennung der Makromoleküle beeinflussen können.

Neue Arbeiten zum chromatographischen Verhalten von Makromolekülen am kritischen Punkt der Adsorption zeigen, dass sich die Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen und der stationären Phasen durch eine Kombination von repulsiven Größenausschluss-effekten und attraktiven Adsorptionseffekten beschreiben lassen. Von Guttman, Di Marzio und Douglas wurde ein mathematisches Modell erarbeitet, das es erlaubt, die Verteilungskoeffizienten K_d für verschiedene Polymerarchitekturen am kritischen Punkt der Adsorption zu berechnen³⁾.

Am kritischen Punkt der Adsorption heben sich attraktive Adsorptionseffekte und repulsive Größenausschlusseffekte gegeneinander auf, und eine Auftrennung nach der Molmasse findet nicht mehr statt. Da der kritische Punkt der Adsorption abhängig von den Wechselwirkungen zwischen Makromolekül und stationärer Phase ist, ist es aus dem unterschiedlichen Elutionsverhalten der verschiedenen Makromoleküle möglich, wichtige Informationen über die Struktur des untersuchten Polymeren zu erhalten.

Das von Guttman, Di Marzio und Douglas aufgestellte theoretische Modell erlaubt die Berechnung des Verteilungskoeffizienten K_d für verschiedene chromatographische Situationen; auf eine Erläuterung der Herleitung der mathematischen Berechnung des Verteilungskoeffizienten K_d wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. In der Größenausschlusschromatographie ist der Verteilungskoeffizient K_d stets kleiner als 1, für die Adsorptionschromatographie ist K_d stets größer als 1, und unter kritischen Bedingungen der Adsorption ist K_d immer genau gleich 1 (s. Abschnitt 2.6.1 bis 2.6.3).

2.7.1 Zweiblockcopolymere

Bei der Analyse des chromatographischen Verhaltens von Blockcopolymeren betrachten Guttman, Di Marzio und Douglas ein Zweiblockcopolymeres des Typs $A_{n_A}B_{n_B}$, bei dem der Block A aus n_A Wiederholungseinheiten besteht, während der Block B n_B Wiederholungseinheiten enthält. Unter chromatographischen Bedingungen, die dem kritischen Punkt für Block B entsprechen, erfolgt die Elution nach dem Größenausschlussmodus für den Block A. Dementsprechend werden für die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten K_d von der Kettenlänge des A-Blocks n_A typische SEC-Kalibrationskurven erhalten. Die Kalibrationskurve ist hierbei abhängig von der Porengröße der stationären Phase d und der Kettenlänge des B-Blocks n_B (s. Abb. 2.10).

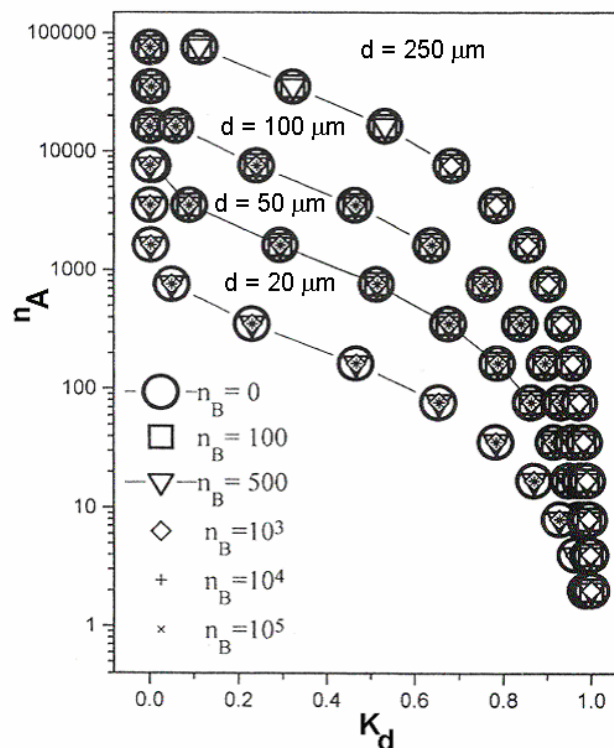


Abb. 2.10. Verteilungskoeffizient K_d für ein Zweiblockcopolymeres des Typs $A_{n_A}B_{n_B}$; kritische Bedingungen für B (d : Porengröße der stationären Phase, n_B Kettenlänge B-Block) ³⁾.

In Abb. 2.10 ist klar zu erkennen, dass die Porengröße der stationären Phase einen erheblichen Einfluss auf die Form und Lage der Kurve hat. Mit steigender Porengröße verschiebt sich der Trennbereich zu höheren Molmassen, ein Effekt, der aus der konventionellen SEC bekannt ist. Damit wird normales SEC-Verhalten für den A-Block erhalten. Der Einfluss der Kettenlänge des B-Blocks wird durch die Berechnung von Kalibrationskurven für verschiedene Werte von n_B simuliert. Dabei entspricht $n_B = 0$ dem Homopolymeren A, während $n_B = 10^5$ eine große Kettenlänge des B-Blocks im Blockcopolymeren

AB bedeutet. Abb. 2.10 zeigt eindeutig, dass am kritischen Punkt für Block B, d.h. für $K_d = 1$ das chromatographische Verhalten des Blockcopolymeren ausschließlich vom Block A bestimmt wird; der Verteilungskoeffizient wird durch die Variation von n_B nicht beeinflusst, d.h. Block B verhält sich chromatographisch unsichtbar.

Dieses theoretisch berechnete Verhalten stimmt mit experimentellen Daten von Pasch et al.⁴⁾ und Zimina et al.¹¹⁰⁾ überein. Pasch et al. konnten zeigen, dass unter kritischen Bedingungen für B die Molmasse für das Segment A unbeeinflusst von der Komponente B bestimmt werden kann.

2.7.2 Sternpolymere

Homopolymere werden am kritischen Punkt der Adsorption immer bei demselben Elutionsvolumen von der stationären Phase eluiert, d.h. der Verteilungskoeffizient K_d beträgt stets 1. Betrachtet man nun das chromatographische Verhalten von sternförmigen Homopolymeren mit einer unterschiedlichen Anzahl an gleich langen Ästen, stellt sich die Frage, welchen Einfluss diese Architektur auf das chromatographische Verhalten hat.

Entsprechende Berechnungen des Verteilungskoeffizienten K_d wurden von Guttman, Di Marzio und Douglas für sternförmige Homopolymere mit unterschiedlicher Anzahl an Ästen (2 bis 6) durchgeführt³⁾ (s. Abb. 2.11).

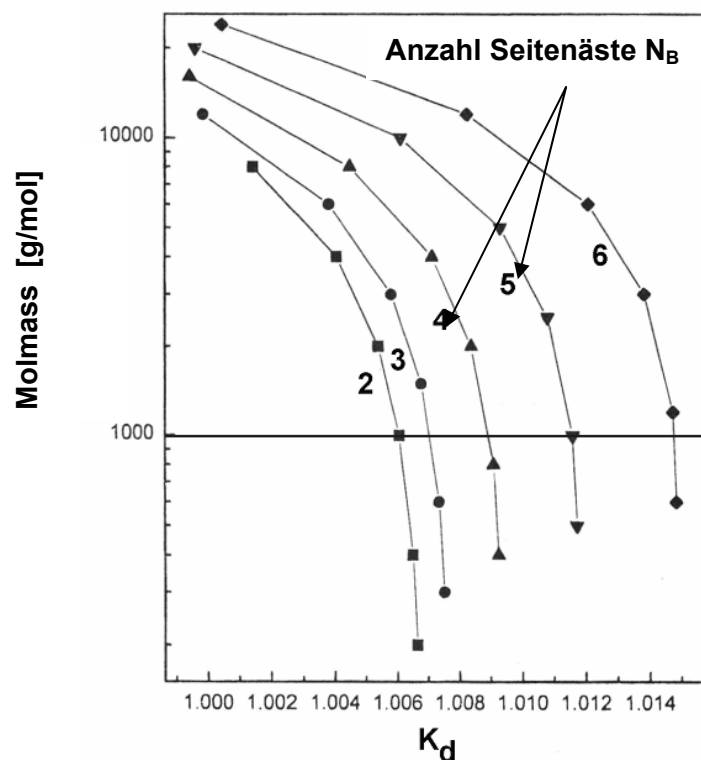


Abb. 2.11. Verteilungskoeffizient K_d für ein Sternhomopolymeres mit 2 bis 6 Ästen; kritische Bedingungen für das lineare Homopolymere³⁾.

Abb. 2.11 zeigt eine Verschiebung des Verteilungskoeffizienten K_d sowohl mit steigender Anzahl an Ästen (2 bis 6) als auch mit abnehmender Kettenlänge. Dieser Effekt ist jedoch nicht groß (1,006 bis 1,014) und stets kleiner als 1%; die Architektur des Homopolymeren hat folglich einen relativ geringen Einfluss auf das chromatographische Verhalten.

Von Guttman, Di Marzio und Douglas wurden auch entsprechende Berechnungen für sternförmige Blockcopolymere durchgeführt³⁾; bei dem betrachteten sternförmigen Blockcopolymeren handelt es sich um eines des Typs $(AAAAA)n_A(BBBBBB)n_B$, d.h. die Arme bestehen entweder aus dem Homopolymeren A oder aus dem Homopolymeren B. N_A entspricht der Anzahl der Homopolymeräste A, N_B der Anzahl der Homopolymeräste B. In Abb. 2.12 ist der berechnete Verteilungskoeffizient K_d für ein sternförmiges Blockcopolymeres unter kritischen Bedingungen für B dargestellt, die Anzahl der Homopolymeräste A ist hierbei stets $N_A = 5$, die Anzahl N_B der Polymeräste B variiert dagegen von 0 bis 20; bei dem hier dargestellten Blockcopolymeren handelt es sich um $A_5B_{(0-20)}$.

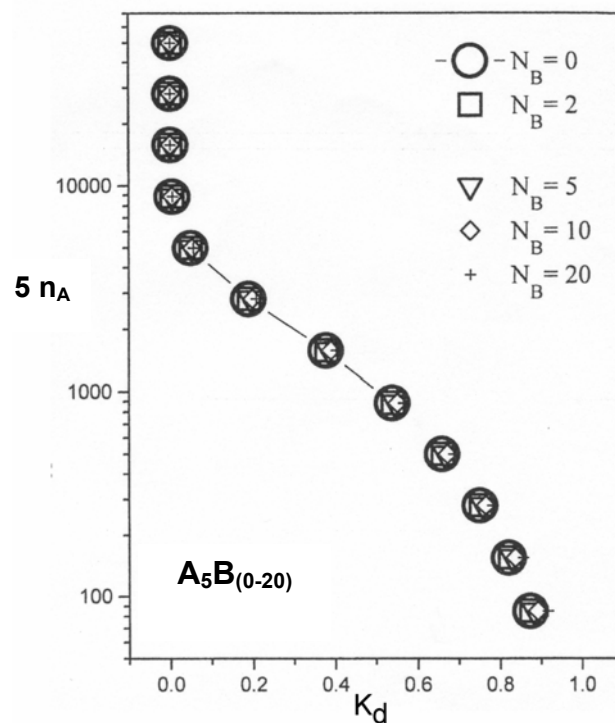


Abb. 2.12. Verteilungskoeffizient K_d für ein Sternkopolymeres des Typs $A_5B_{(0-20)}$; kritische Bedingungen für B³⁾.

Die Berechnung von Kalibrierkurven für verschiedene Werte von N_B ist in Abb. 2.12 gezeigt, wobei mit steigender Anzahl an Seitenketten N_B (0 bis 20) praktisch keine Änderung des

Verteilungskoeffizienten K_d festzustellen ist, d.h., das Elutionsverhalten des sternförmigen Blockcopolymeren wird ausschließlich durch den Block A bestimmt.

2.7.3 Kammpolymere

Auch für Kammstrukturen wurden entsprechende Berechnungen für K_d vorgenommen. In Abb. 2.13 ist der Einfluss der Architektur auf K_d dargestellt³⁾; es handelt sich hierbei um ein homopolymeres Kammpolymeres, bei dem sowohl die Länge des Polymerrückgrats n_{B1} als auch die Länge der Seitenketten n_{B2} variiert wird; die Anzahl der Seitenketten wird dagegen konstant bei 25 gehalten.

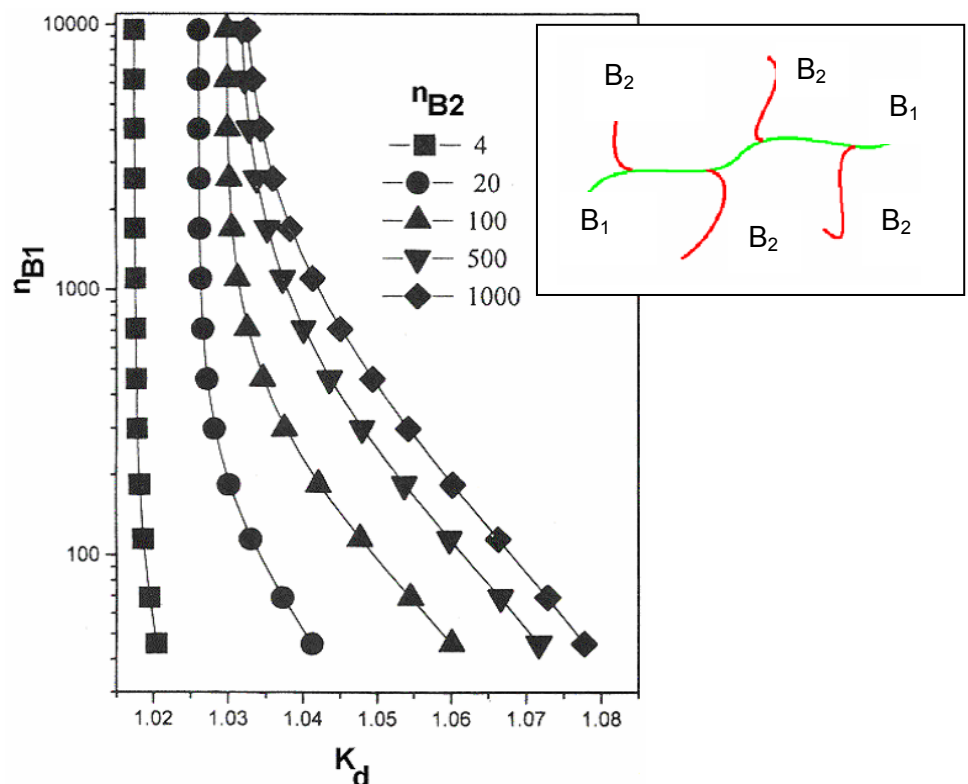


Abb. 2.13. Verteilungskoeffizient K_d für ein Kammhomopolymeres mit 25 Seitenketten pro Polymerrückgratkette; kritische Bedingungen für das lineare Homopolymere³⁾.

Die Abhängigkeit der Verteilungskoeffizienten K_d von der Länge des Rückgratpolymeren B_1 zeigt deutlich den Einfluss der Länge der Seitenketten B_2 . Für sehr kurze Seitenketten ($n_{B2} = 4$) ist K_d nahezu unabhängig von der Länge des Rückgrats und besitzt damit kritisches Verhalten. Demgegenüber wird ein deutlicher Einfluss von K_d bei langen Seitenketten ($n_{B2} = 1000$) beobachtet, wobei dieser besonders bei kurzen Rückgratketten ausgeprägt ist. Der Verteilungseffekt ist folglich abhängig von der Architektur des Kammhomopolymeren; bei Makromolekülen mit langen Rückgratketten und sehr kurzen Seitenketten (d.h. nahezu

linearen Molekülen) wird ein anderer Verteilungskoeffizient erhalten als bei Makromolekülen mit kurzer Rückgratkette und langen Seitenketten (sternförmiges Molekül), wobei dieser Effekt maximal 7% beträgt.

Bei der Betrachtung des chromatographischen Verhaltens von Kammcopolymeren gehen Guttman, Di Marzio und Douglas von Kammcopolymeren des Typs $A_{n_A}B_{n_B}$ aus, wobei die Rückgratkette A aus n_A Wiederholungseinheiten besteht, während die Seitenketten B n_B Wiederholungseinheiten enthalten³⁾. Betrachtet wird nun das chromatographische Verhalten unter Bedingungen, die dem kritischen Punkt für Block B entsprechen. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Elution des Kammcopolymeren nach dem Größenausschlussmodus für die Rückgratkette A, d.h., der Verteilungskoeffizient K_d wird abhängig von der Länge der Seitenketten B; die Anzahl an Seitenketten pro Hauptkette beträgt im untersuchten Fall jeweils 25 (s. Abb. 2.14).

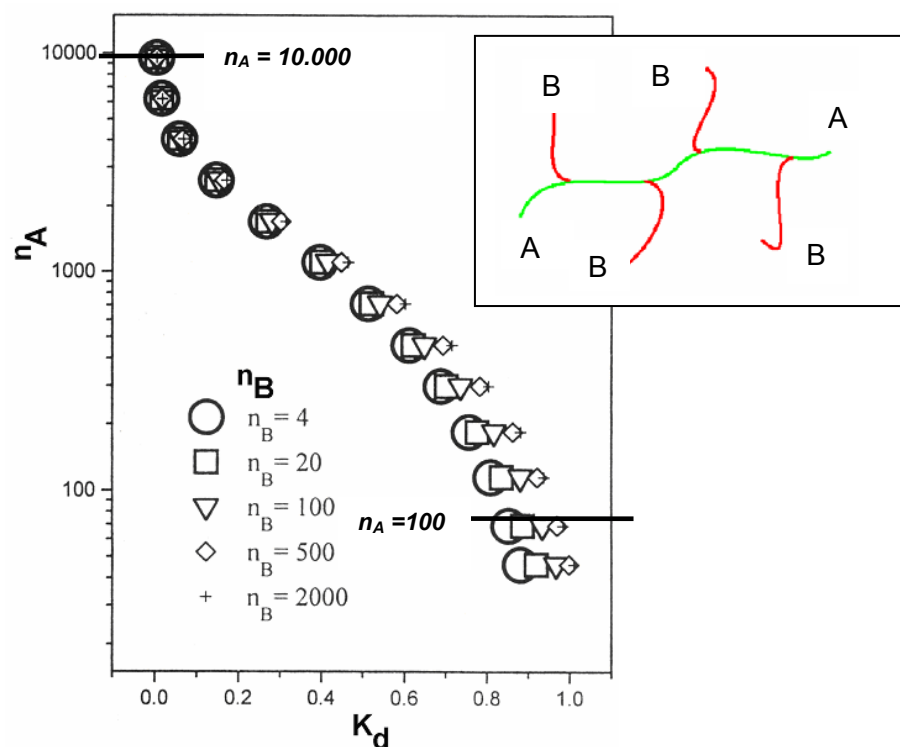


Abb. 2.14. Verteilungskoeffizient K_d für Kammcopolymere mit 25 Seitenketten pro Rückgratkette; kritische Bedingungen für B³⁾.

Der Einfluss der Länge der Seitenkette B auf das Elutionsverhalten des Kammcopolymeren wird für verschiedene Werte von n_B simuliert. Dabei entspricht $n_B = 4$ einem Kammcopolymeren, das nur sehr kurze Seitenketten trägt und folglich einem Homopolymeren A sehr stark ähnelt, während $n_B = 2.000$ ein Kammcopolymeres mit langen Seitenketten darstellt. Abb. 2.14 zeigt, dass am kritischen Punkt für Block B das chromatographische Verhalten des

Kammcopolymeren nicht ausschließlich durch Block A bestimmt wird, sondern auch Block B einen Einfluss auf das chromatographische Verhalten hat und sich chromatographisch nicht unsichtbar verhält. Dieser Effekt ist bei einer langen Rückgratkette ($n_A = 10.000$) nur sehr schwach, bei kurzen Rückgratketten ($n_A = 100$) ist die Verschiebung des Verteilungskoeffizienten bei längeren Seitenketten (n_B : 4 bis 2000) jedoch erheblich; der Effekt beträgt hierbei maximal 15 %. Im Gegensatz zu Blockcopolymeren und Sterncopolymeren des Typs AB zeigen Kammcopolymere am kritischen Punkt für B, dass hier das chromatographische Verhalten der Kammcopolymeren durch den Anteil B beeinflusst wird (vgl. Abb. 2.10, Abb. 2.12 und Abb. 2.14).

3 Synthese von Kammcopolymeren

Bei Kammcopolymeren handelt es sich um eine besonders interessante Strukturvariante, da sie unterschiedliche Polymersegmente mit verschiedenen Eigenschaften in einem Makromolekül verbinden. Zudem weisen Kammcopolymere alle Struktureigenschaften von Blockcopolymeren auf und lassen sich demzufolge als Phasenvermittler für Polymerblends einsetzen, sind aber in der Regel präparativ viel einfacher herstellbar¹¹¹⁾.

Die am häufigsten benutzte Synthesevariante zur Herstellung von Kammcopolymeren verläuft über Makromonomere; diese ermöglicht durch die Länge der Seitenketten und das molare Verhältnis der Comonomeren und deren Reaktivitätsverhältnisse, den Abstand der Seitenketten zu verändern¹⁸⁾.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Kammpolymere mit chemisch unterschiedlichem Rückgrat und chemisch verschiedenen Seitenketten herzustellen und deren molekulare Heterogenität aufzuklären. Die synthetisierten Kammcopolymeren unterscheiden sich sowohl in der Länge des Rückgrats und in der Länge der Seitenketten als auch durch die angewandte Synthese.

Als Makromonomere wurden ω -Methacryloyl-PMMA und ω -Methacryloyl-PnBMA mit unterschiedlichen Molmassen ausgewählt, die mit MMA bzw. nBMA copolymerisiert wurden. Auf diese Weise sollten Kammhomopolymere auf Basis von PMMA und PnBMA (PMMA-g-PMMA und PnBMA-g-PnBMA) sowie Kammcopolymere PMMA-g-PnBMA und PnBMA-g-PMMA hergestellt werden.

Bei den hier verwendeten Monomeren und Makromonomeren ist in der Literatur beschrieben, dass es während der Polymerisation zu einer Phasenseparation kommt¹¹²⁾. Allerdings ist die eingesetzte Menge an Makromonomeren (0,1 bis 5 mol-%) stets so gering, dass hierdurch nicht von einer Beeinflussung der Kinetik ausgegangen werden muss¹¹³⁻¹¹⁵⁾. Demzufolge ist auch zu erwarten, dass die Polymerisation des Polymerrückgrats unbeeinflusst von dem zugesetzten Makromonomeren erfolgt und so die mittlere Kettenlänge des Polymerrückgrats im Homopolymeren und im Kammcopolymeren nahezu identisch ist.

Das mit Hilfe der Makromonomersynthese erhaltene Kammrohprodukt besteht aus drei Komponenten in unterschiedlichen Mengenanteilen, dem Kammcopolymeren, dem homopolymeren Rückgratpolymeren und dem nicht umgesetzten Makromonomeren (s. Abb. 3.1).

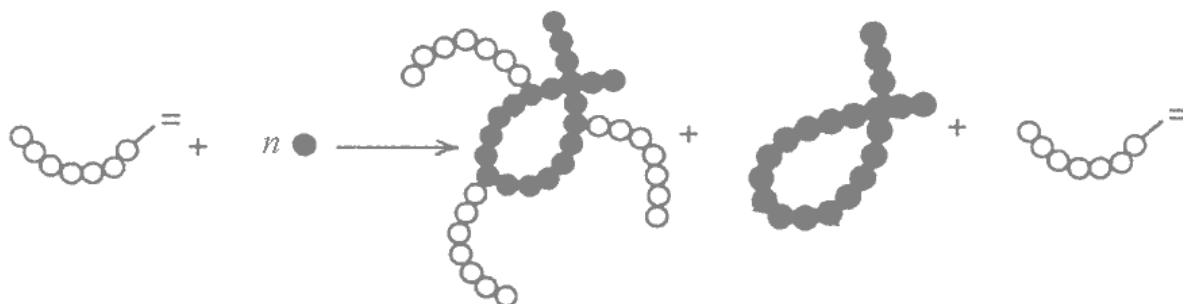


Abb. 3.1. Bestandteile des Kammrohprodukts bei der Copolymerisation von Monomeren mit Makromonomeren.

In der vorliegenden Arbeit erfolgte die Herstellung der Kammpolymeren sowohl durch "konventionelle" radikalische Polymerisation unter Verwendung von radikalbildenden Initiatoren (Azobisisobutyronitril) als auch durch lebende radikalische Polymerisation (ATRP = Atom-Transfer-Radical-Polymerization). Bei allen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Makromonomeren handelt es sich um industriell hergestellte Produkte der Firma Rohmax AG, Darmstadt; deren Herstellung erfolgte ausgehend von MMA bzw. nBMA durch radikalische Polymerisation in Gegenwart von 2-Mercaptoethanol (s. Schema 2.5). Für die Synthesen standen folgende Makromonomere zur Verfügung (s. Tab. 3.1)

Tab. 3.1. Mittlere Molmassen der verwendeten Makromonomeren (MM).

MM	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	verwendete Abkürzung
MM-PMMA	4.900	10.200	MM-PMMA _{10.200}
	15.300	30.100	MM-PMMA _{30.100}
	34.500	75.000	MM-PMMA _{75.000}
MM-PnBMA	11.800	16.600	MM-PnBMA _{16.600}
	17.700	27.600	MM-PnBMA _{27.600}

3.1 Synthese von Kammcopolymeren durch "konventionelle" radikalische Polymerisation

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kammcopolymeren wurden nach der in der Literatur beschriebenen Variante bei 60°C mit AIBN als Initiator mit Dodecanthiol als Molekulargewichtsregler in Lösung (n-Butylacetat) hergestellt^{70,113}; eine Polymerisation in Masse erwies sich als nicht möglich, da sich die Makromonomeren in den eingesetzten Mengen nicht oder nur sehr schwer lösen.

Um annähernde Informationen über die Länge des Rückgrats des Kammcopolymeren zu erhalten, wurde zuerst das entsprechende Homopolymere in Lösung polymerisiert und anschließend durch Größenausschlusschromatographie charakterisiert. Wie von Müller et al.¹¹³⁻¹¹⁵⁾ beschrieben, kommt es bei geringer Makromonomerkonzentration und bei chemisch ähnlichen Monomeren und Makromonomeren zu keiner Beeinflussung der Polymerisationskinetik durch das Makromonomere¹⁷⁾. Für die Homopolymere wurden folgende mittlere Molmassen erhalten (s. Tab. 3.2).

Tab. 3.2. Mittlere Molmassen des Rückgratpolymeren.

	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	D	
PMMA	30.000	106.000	3,5	PMMA _{106.000}
PnBMA	26.000	75.000	2,9	PnBMA _{75.000}

Die Kammcopolymeren wurden unter identischen Bedingungen wie die Homopolymere synthetisiert; hierbei wurden MM-PMMA bzw. MM-PnBMA mit MMA bzw. nBMA copolymerisiert.

Die so hergestellten Kammcopolymeren mit PMMA-Rückgrat sind in Tab. 3.3 zusammengestellt, wobei die Molmasse M_w des Rückgrats 106.000 g/mol betrug. Die der Lösung zugefügte Menge an Makromonomeren variierte von 0,25 bis 5 mol-%; eine Copolymerisation mit mehr als 5 mol-% des Makromonomeren in der Reaktionslösung erwies sich als nicht durchführbar, da die Makromonomeren bei so hohen Konzentrationen nicht mehr vollständig löslich waren.

Tab. 3.3. Durch radikalische Polymerisation synthetisierte Kammcopolymere mit PMMA-Rückgrat und PnBMA-Seitenketten.

M_w MMA-PnBMA [g/mol]	Menge MM [mol-%]	PMMA-g-PnBMA
16.600	0,25	PMMA _{106.000} (99,75)-g-PnBMA _{16.600} (0,25)
16.600	0,5	PMMA _{106.000} (99,50)-g-PnBMA _{16.600} (0,50)
16.600	1	PMMA _{106.000} (99)-g-PnBMA _{16.600} (1)
16.600	2	PMMA _{106.000} (98)-g-PnBMA _{16.600} (2)
16.600	3	PMMA _{106.000} (97)-g-PnBMA _{16.600} (3)
16.600	5	PMMA _{106.000} (95)-g-PnBMA _{16.600} (5)
27.600	0,25	PMMA _{106.000} (99,75)-g-PnBMA _{27.600} (0,25)
27.600	0,5	PMMA _{106.000} (99,5)-g-PnBMA _{27.600} (0,5)
27.600	1	PMMA _{106.000} (99)-g-PnBMA _{27.600} (1)
27.600	2	PMMA _{106.000} (98)-g-PnBMA _{27.600} (2)
27.600	3	PMMA _{106.000} (97)-g-PnBMA _{27.600} (3)
27.600	5	PMMA _{106.000} (95)-g-PnBMA _{27.600} (5)

Auch entsprechende Kammcopolymere mit PnBMA-Rückgrat wurden durch radikalische Polymerisation hergestellt; die erhaltenen Produkte sind in Tab. 3.4 zusammengefasst, wobei auch hier die zugesetzte Menge an Makromonomeren wegen der begrenzten Löslichkeit maximal 5 mol-% betrug. Die Molmasse des PnBMA-Rückgrats betrug bei allen Proben M_w 106.000 g/mol.

Tab. 3.4. Durch radikalische Polymerisation synthetisierte Kammcopolymere mit PnBMA-Rückgrat und PMMA-Seitenketten.

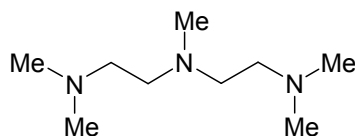
M_w	MM-PMMA [g/mol]	MM [mol-%]	PnBMA-g-PMMA
10.200	10.200	0,25	PnBMA _{75.000} (99,75)-g-PMMA _{10.200} (0,25)
10.200	10.200	0,5	PnBMA _{75.000} (99,5)-g-PMMA _{10.200} (0,5)
10.200	10.200	1	PnBMA _{75.000} (99)-g-PMMA _{10.200} (1)
10.200	10.200	2	PnBMA _{75.000} (98)-g-PMMA _{10.200} (2)
10.200	10.200	3	PnBMA _{75.000} (97)-g-PMMA _{10.200} (3)
10.200	10.200	5	PnBMA _{75.000} (95)-g-PMMA _{10.200} (5)
30.100	30.100	0,25	PnBMA _{75.000} (99,75)-g-PMMA _{30.100} (0,25)
30.100	30.100	0,5	PnBMA _{75.000} (99,5)-g-PMMA _{30.100} (0,5)
30.100	30.100	1	PnBMA _{75.000} (99)-g-PMMA _{30.100} (1)
30.100	30.100	2	PnBMA _{75.000} (98)-g-PMMA _{30.100} (2)
30.100	30.100	3	PnBMA _{75.000} (97)-g-PMMA _{30.100} (3)
30.100	30.100	5	PnBMA _{75.000} (95)-g-PMMA _{30.100} (5)
75.000	75.000	0,25	PnBMA _{75.000} (99,75)-g-PMMA _{75.000} (0,25)
75.000	75.000	0,5	PnBMA _{75.000} (99,5)-g-PMMA _{75.000} (0,5)
75.000	75.000	1	PnBMA _{75.000} (99)-g-PMMA _{75.000} (1)
75.000	75.000	2	PnBMA _{75.000} (98)-g-PMMA _{75.000} (2)
75.000	75.000	3	PnBMA _{75.000} (97)-g-PMMA _{75.000} (3)
75.000	75.000	5	PnBMA _{75.000} (95)-g-PMMA _{10.200} (5)

3.2 Synthese von Kammcopolymeren durch Atom-Transfer-Radical-Polymerization

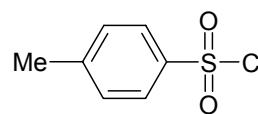
Die radikalische Polymerisation führt immer zu Kammpolymeren mit breit verteiltem Polymerückgrat¹¹³). Um die Polydispersität des Rückgrats zu verringern, wurde eine Vielzahl von Untersuchungen zur kontrollierten radikalischen Polymerisation unternommen. Eine Möglichkeit, Kammpolymere mit geringer Polydispersität herzustellen, bietet die ATRP^{8,56,78,116}).

Zum Bestimmen der Länge des Rückgrats wurde zuerst das Homopolymerrückgrat durch Polymerisation des Monomeren synthetisiert; die dabei angewendeten Reaktionsbedingungen wurden dann auf die Synthese der Kammcopolymeren übertragen. Auf die Synthese von entsprechenden Kammcopolymeren mit PnBMA-Rückgrat musste leider verzichtet werden, da n-Butylmethacrylat nicht in ausreichender Reinheit erhalten werden konnte.

N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) erwies sich in zahlreichen Vorversuchen als geeigneter Ligand; als Initiator wurde das in der Literatur beschriebene p-Toluolsulfonylchlorid (TsCl) verwendet³¹).



N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin
(PMDETA)



p-Toluolsulfonylchlorid
(TsCl)

Durch Variation der Molverhältnisse von Monomeren, Initiator und Ligand ist eine Steuerung der Molmassenverteilung der Polymerkette möglich; dieses Molverhältnis wurde auch bei der Synthese der Kammcopolymeren angewandt, wobei der Reaktionslösung die entsprechende Menge an Makromonomeren beigelegt wurde. Das für die Synthese des Rückgratpolymeren und der Kammcopolymeren verwendete Molverhältnis war jeweils identisch (Monomer / Initiator / CuBr / Ligand = 1000 / 0,5 / 1 / 1). Das durch ATRP erhaltene PMMA-Rückgrat weist im Vergleich zu entsprechenden Produkten, die durch radikalische Polymerisation mit AIBN als Initiator hergestellt wurden, eine sehr viel geringere Polydispersität auf (M_n : 43.400 g/mol; M_w : 56.700 g/mol; D: 1,29) (vgl. Tab. 3.2).

Die zur Herstellung der Kammcopolymeren eingesetzten Makromonomerkonzentrationen betrugen jeweils 0,5 bzw. 1 mol-%; höhere Konzentrationen an Makromonomeren konnten nicht verwendet werden, da sonst die Reaktionslösung zu viskos wurde und der gleichmäßige Einbau des Makromonomeren nicht mehr gewährleistet war (s. Tab. 3.5).

Tab. 3.5. Durch ATRP synthetisierte Kammcopolymere.

M_w MM-PnBMA [g/mol]	MM [mol-%]	PMMA-g-PnBMA
16.600	0,5	PMMA _{56.700} (99,5)-g-PnBMA _{16.600} (0,5)
16.600	1	PMMA _{56.700} (99)-g-PnBMA _{16.600} (1)
27.600	0,5	PMMA _{56.700} (99,5)-g-PnBMA _{27.600} (0,5)
27.600	1	PMMA _{56.700} (99)-g-PnBMA _{27.600} (1)

4 Entwicklung von chromatographischen Verfahren für die Analyse von Kammcopolymeren

Kammpolymere besitzen, wie bereits ausführlich dargestellt, eine komplexere molekulare Struktur als viele andere synthetische Makromoleküle, da sie sowohl eine Heterogenität des Polymerrückgrats als auch eine Heterogenität der Seitenketten aufweisen. Zudem zeigen Kammpolymere eine molekulare Uneinheitlichkeit in Bezug auf die Anzahl an Seitenketten im Makromolekül (Heterogenität erster Ordnung), aber auch hinsichtlich der Verteilung der Seitenketten entlang des Polymerrückgrats (Heterogenität zweiter Ordnung). In der Literatur sind jedoch kaum Veröffentlichungen zur umfassenden chromatographischen Charakterisierung von komplexen Kammcopolymeren bekannt. Das Ziel der weiteren Arbeiten musste deshalb die Entwicklung von Methoden sein, die es gestatten, Kammcopolymere sowohl hinsichtlich Molmassenverteilung als auch bezüglich der chemischen Zusammensetzung zu analysieren.

Von besonderem Interesse für die Charakterisierung von komplexen Polymeren sind die verschiedenen Techniken der Flüssigchromatographie. Je nach dem verwendeten chromatographischen System können unterschiedliche Trennmechanismen wirksam werden, die eine Fraktionierung der Polymeren entweder nach der Molmasse oder nach der chemischen Zusammensetzung erlauben. So trennt die Adsorptionschromatographie (LAC) Copolymere im allgemeinen nach der chemischen Uneinheitlichkeit, die Größenausschlusschromatographie (SEC) dagegen nach ihrer Molmassenverteilung. Die große strukturelle Vielfalt von Kammcopolymeren erfordert für eine eindeutige Strukturaufklärung den Einsatz grundverschiedener Analysemethoden. Durch eine Kombination chromatographischer und spektroskopischer Methoden können umfassende Informationen über den Aufbau der Kammcopolymeren zugänglich gemacht werden.

4.1 Charakterisierung von $\text{PMMA}_{106.000}\text{-g-PnBMA}_{16.600}$

Im nachfolgenden Abschnitt soll die Entwicklung der relevanten Analysemethoden anhand eines repräsentativen Beispiels erläutert werden. Die hier entwickelten Arbeitstechniken werden dann in analoger Weise für alle anderen Proben angewendet.

Als Beispiel wurden Kammcopolymere des Typs $\text{PMMA}_{106.000}\text{-g-PnBMA}_{16.600}$ ausgewählt. Als Proben standen $\text{PMMA}_{106.000}\text{-g-PnBMA}_{16.600}$ (1,0) und $\text{PMMA}_{106.000}\text{-g-PnBMA}_{16.600}$ (2,0) zur Verfügung, bei denen 1 bzw. 2 mol-% Makromonomeres einpolymerisiert wurden. Beide Kammcopolymere unterscheiden sich lediglich in der Anzahl an Seitenketten; die Länge der

Rückgratkette und die Länge der Seitenketten ist in beiden Fällen gleich. Im Weiteren werden für die Kammcopolymeren folgende Abkürzungen verwendet:

	Abkürzung
PMMA _{106.000} (99)-g-PnBMA _{16.600} (1,0)	k-PMMA 1
PMMA _{106.000} (98)-g-PnBMA _{16.600} (2,0)	k-PMMA 2

4.1.1 SEC

Für die erste orientierende Information über die Molmassen der hergestellten Kammpolymeren wurde die SEC eingesetzt. Für eine möglichst hohe Trennleistung wurde eine Kombination von SEC-Säulen unterschiedlicher mittlerer Porengröße ausgewählt. Damit sollte zumindest die Abtrennung der nicht umgesetzten Makromonomeren vom Kammcopolymeren erreicht werden. Die SEC ist eine Relativmethode und muss mit engverteilten Standards der gleichen chemischen Struktur geeicht werden. Dies ist für die chemisch nicht einheitlich aufgebauten Kammcopolymeren nicht möglich; es wurde deshalb eine relative Eichung mit PMMA vorgenommen. Die auf diese Weise erhaltenen Molmassenverteilungen sind in Abb. 4.1 dargestellt. Als Eluent wurde THF verwendet, um enthalpische Wechselwirkungen zwischen den Makromolekülen und der stationären Phase auszuschließen, als Detektor diente ein Brechungsindex-Detektor.

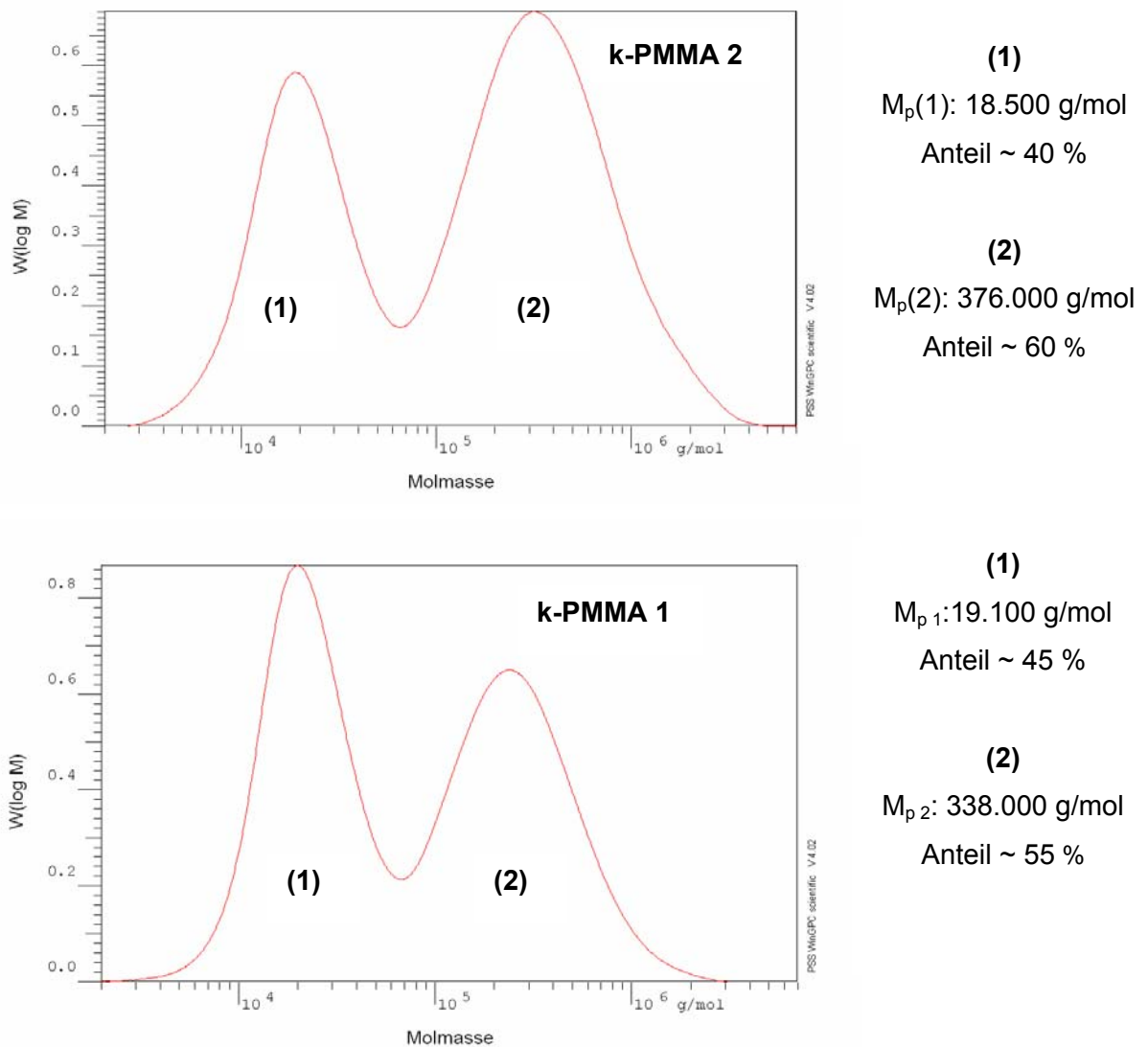


Abb. 4.1. Molmassenverteilung von k-PMMA 2 und k-PMMA 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

In beiden Fällen werden bimodale Verteilungen erhalten. Eine Abschätzung über die relativen Peakflächen liefert ein Anteil an Fraktion (1) von 45% im k-PMMA 1 und 40% im k-PMMA 2. Die Molmasse im Peakmaximum (M_p) beträgt in beiden Fällen ~ 19.000 g/mol und beweist, dass es sich bei Fraktion (1) um unumgesetztes Makromonomeres MM-PnBMA handelt.

Die M_p -Werte der höhermolekularen Fraktion (2) betragen 338.000 g/mol für k-PMMA 1 und 376.000 g/mol für k-PMMA 2. Ausgehend von der Annahme, dass das homopolymere Rückgratpolymere PMMA eine Molmasse von ~ 100.000 g/mol aufweist, kann angenommen werden, dass eine Abtrennung vom Kammcopolymere nicht möglich ist; für eine chromato-

graphische Trennung und Isolierung des reinen Kammcopolymeren sind also weitere Trennschritte erforderlich.

Wie bereits im theoretischen Teil diskutiert, führt die Erhöhung der Konzentration des Makromonomeren in der Polymerisationsmischung aufgrund von Löslichkeitseffekten des Makromonomeren zu sinkenden Ausbeuten an Kammcopolymeren⁸⁾. Das wird durch das SEC-Chromatogramm der Probe $\text{PMMA}_{106.000}\text{-g-PnBMA}_{16.600}$ (3,0) (Abb. 4.2) klar belegt, bei der 3 mol-% MM-PnBMA eingesetzt wurde. Der Hauptanteil der Probe ist unumgesetztes MMA-PnBMA (1), während das Kammcopolymer (3) nur zu etwa 4 % im Reaktionsprodukt enthalten ist. Zusätzlich lässt sich das homopolymere Rückgratpolymere (2) identifizieren, das mit einer Molmasse von ~ 120.000 g/mol zu etwa 7 % vorliegt.

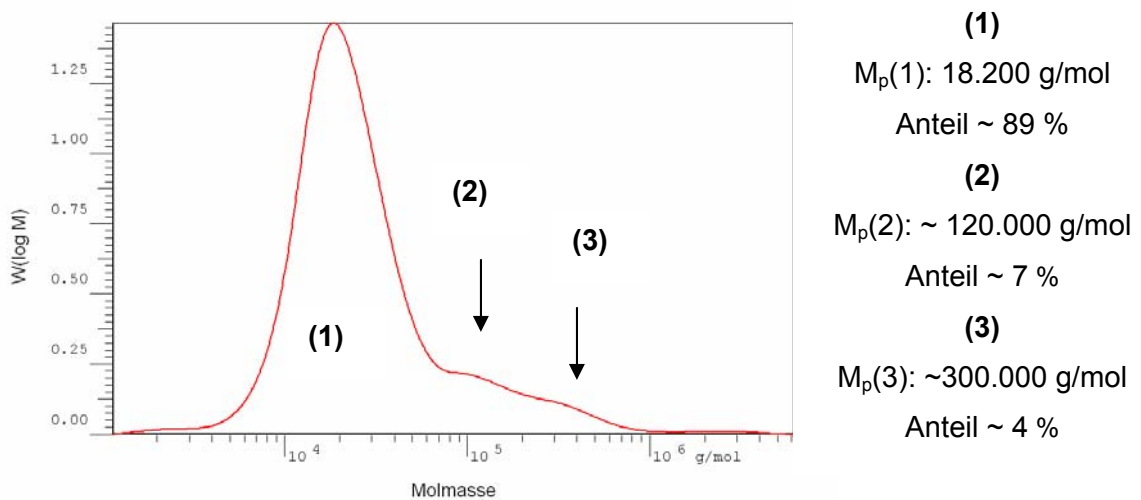


Abb. 4.2. Molmasenverteilung von $\text{PMMA}_{106.000}\text{-g-PnBMA}_{16.600}$ (3,0); stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Für die weitere Analyse wurden die Proben k-PMMA 1 und k-PMMA 2 durch halbpräparative SEC getrennt. Die Chromatogramme der Fraktionen (Abb. 4.3 und Abb. 4.4) zeigen deutlich, dass in Fraktion (2) jeweils weitgehend Makromonomer-freie Kammcopolymere vorliegen.

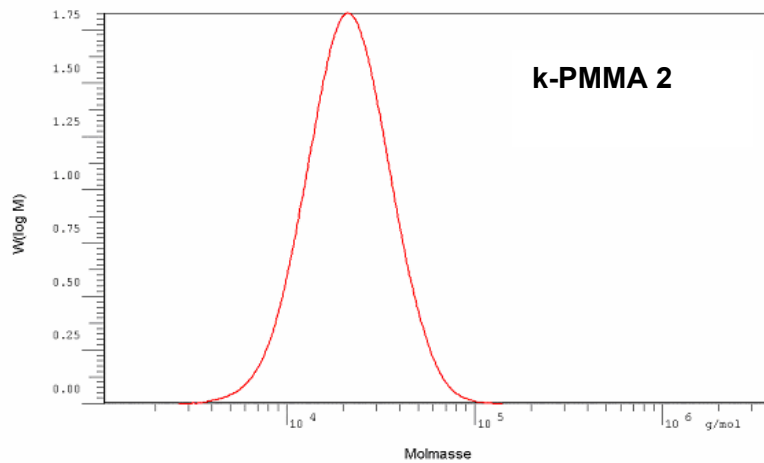
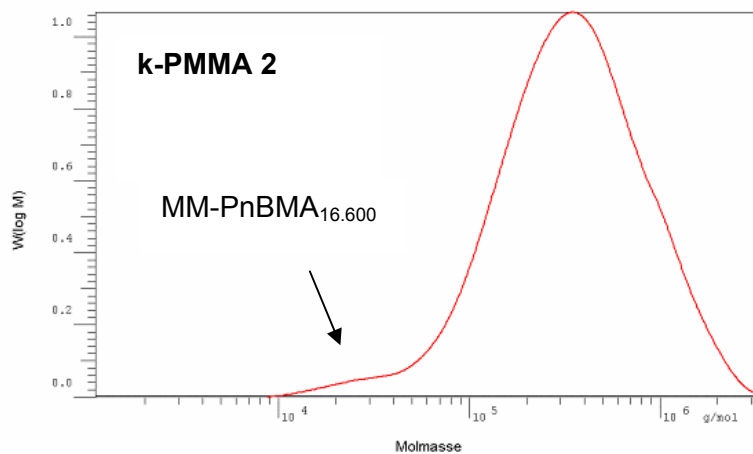
**Fraktion (1)** M_p : 18.400 g/mol**Fraktion (2)** M_p : 380.000 g/mol

Abb. 4.3. Molmassenverteilungen der Fraktionen (1) und (2) von k-PMMA 2; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

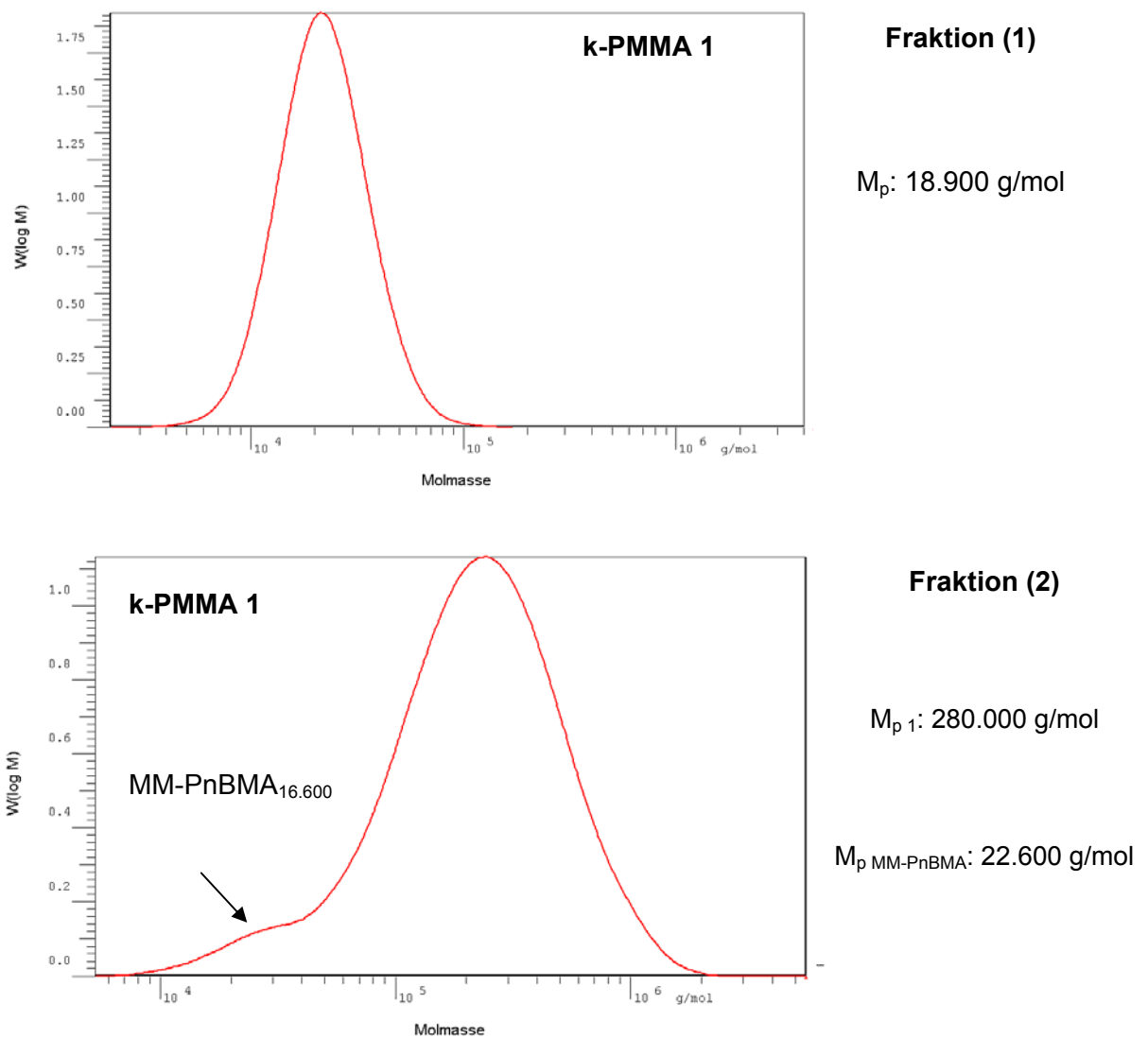


Abb. 4.4. Molmassenverteilungen der Fraktionen (1) und (2) von k-PMMA 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Die für die Fraktionen (2) bestimmten Molmassen M_p betragen 280.000 g/mol für k-PMMA 1 und 380.000 g/mol für k-PMMA 2. Unter den hier angewandten Bedingungen ist es nicht möglich, MM-PnBMA_{16.600} vollständig vom Kammcopolymeren abzutrennen (s. Abb. 4.3, Fraktion 2). Auch durch gezielte Variation der chromatographischen Bedingungen, wie etwa die Änderung der Fließgeschwindigkeit, war es nicht möglich, eine vollständige Abtrennung des unumgesetzten Makromonomeren zu erhalten.

4.1.2 LC-CC

Die chemische Uneinheitlichkeit der Kammcopolymeren wurde mit der Flüssigchromatographie am kritischen Punkt von PMMA untersucht. Zum Einstellen des kritischen Punktes wurde ein Phasensystem ausgewählt, das am kritischen Punkt der Adsorption von PMMA die PnBMA-Ketten im SEC-Modus trennt. Da PMMA deutlich polarer als PnBMA ist, wurde als stationäre Phase Kieselgel verwendet. Damit wurde sichergestellt, dass am kritischen Punkt für PMMA die PnBMA-Ketten keine starken enthalpischen Wechselwirkungen mit der stationären Phase eingehen. Es wurde mit insgesamt zwei Säulen gearbeitet, die mit Packungsmaterial unterschiedlicher Porosität (300 Å und 1000 Å) gefüllt waren. Als Eluent diente ein Lösungsmittelgemisch aus 74,2 Vol.-% MEK und 25,8 Vol.-% Cyclohexan (CHx). Bei dieser Zusammensetzung des Eluenten wird PMMA unabhängig von dessen Molmasse stets beim gleichen Retentionsvolumen (6,1 ml) eluiert; PnBMA wird dagegen aufgrund seiner geringeren Polarität im SEC-Modus eluiert.

Wird die chromatographische Auftrennung der Kammcopolymeren PMMA-g-PnBMA am kritischen Punkt für PMMA durchgeführt, verhält sich das PMMA-Rückgrat "definitionsgemäß" chromatographisch unsichtbar. Die Trennung der Kammcopolymeren erfolgt dementsprechend nach der Anzahl und Länge der Seitenketten, unabhängig von der Länge des PMMA-Rückgrats. Zusätzlich kann PMMA-Homopolymeres abgetrennt werden, das als letzte Fraktion eluiert werden sollte.

Die LC-CC-Chromatogramme der Proben k-PMMA 1 und k-PMMA 2 sind in Abb. 4.5 dargestellt. Die Bestimmung des kritischen Punktes der Adsorption wurde mit eng molmassenverteilten PMMA-Kalibriersubstanzen durchgeführt. Als Eluent zur chromatographischen Trennung wurde ein Lösungsmittelgemisch aus 74,2 Vol.-% MEK und 25,8 Vol.-% Cyclohexan verwendet; als Trennsäulen dienten zwei Silica-Trennsäulen mit unterschiedlicher Polarität (300Å und 1000Å).

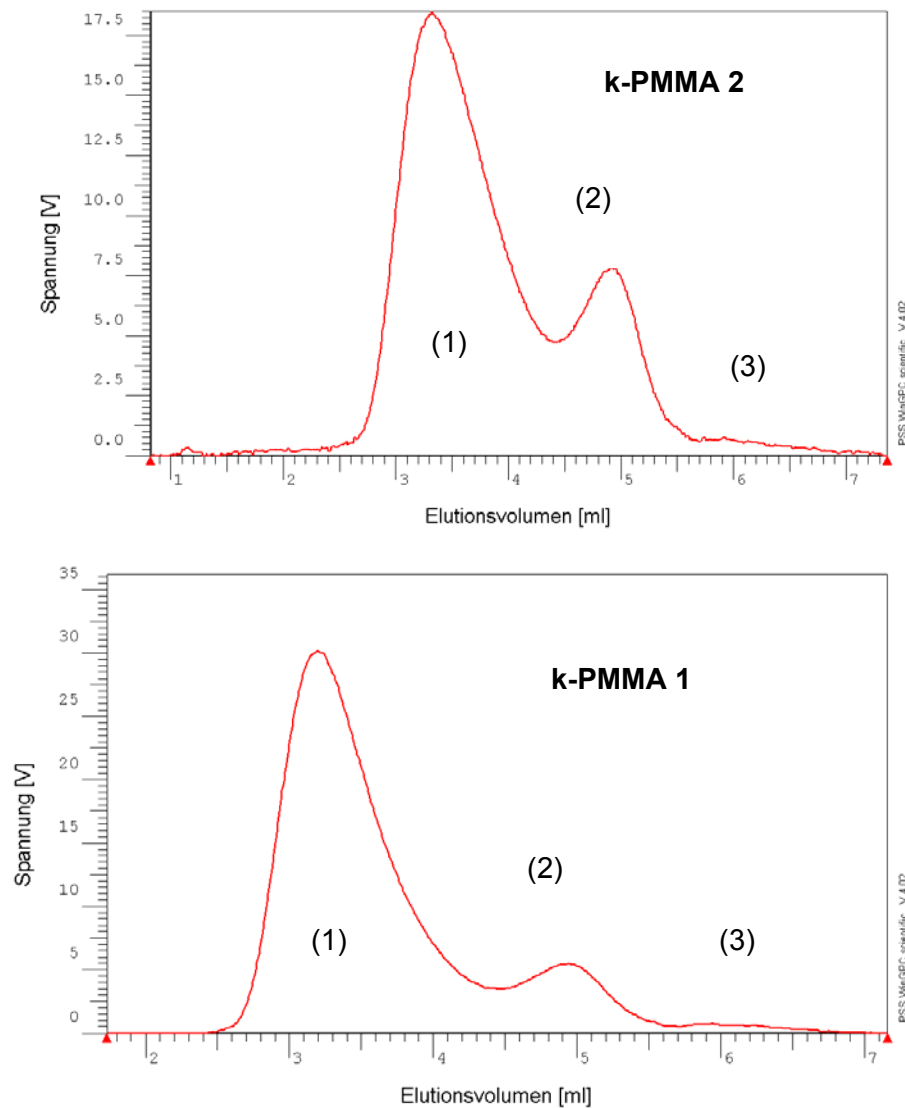


Abb. 4.5. LC-CC-Chromatogramm für k-PMMA 2 und k-PMMA 1 am kritischen Punkt für PMMA; stationäre Phase: Knauer Si 300-10 und Si 1000-10, jeweils 250x4 mm i.D.; Eluent: MEK /cHx 74,2 / 25,8 (v / v); Flussrate: 0,8 ml/min; Detektion: Viskosimeter.

Es wurden jeweils drei Elutionsbereiche erhalten. Die als letzte Fraktion erhaltenend Komponente (3) kann PMMA zugeordnet werden, das durch Homopolymerisation des MMA ohne Einbau von Makromonomeren erhalten wurde. Für die Fraktionen (1) und (2) erfolgt die Auftrennung nach der Molmasse der PnBMA-Ketten. Dementsprechend lässt sich der Elutionspeak (2) dem Makromonomeren MM-PnBMA_{16.600} zuordnen, während der Elutionspeak (1) dem Kammcopolymeren entspricht. Der relative Anteil der verschiedenen Fraktionen lässt sich über die Peakflächen der mit dem RI-Detektor aufgenommenen Elugramme abschätzen (Tab. 4.1).

Tab. 4.1. Berechnete Kammanteile der einzelnen Komponenten für die Proben k-PMMA 2 und k-PMMA 1.

Probe	Kammcopolymeres	MM	PMMA
k-PMMA 2	67 %	32 %	1 %
k-PMMA 1	62 %	37 %	1%

Aufgrund des sehr geringen Anteils an PMMA lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass bei der Copolymerisation von MMA mit MM-PnBMA_{16.600} nur zu einem sehr geringen Anteil Homopolymerisation stattfindet; das erhaltene Reaktionsprodukt besteht fast ausschließlich aus Kammcopolymeren und unumgesetzten Makromonomeren. Dieses Ergebnis der kritischen Chromatographie stimmt auch mit dem der Größenausschlusschromatographie überein.

Die experimentell ermittelten Anteile (Tab. 4.1) zeigen eine hinreichende Übereinstimmung mit denen der SEC (s. Abb. 4.1). Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Quantifizierung durch LC-CC genauer ist, da diese eine Auftrennung in drei Komponenten, Kammcopolymeres, MM und PMMA-Rückgrat, erlaubt; die Analyse mit SEC führt dagegen lediglich zu einer Auftrennung in zwei Komponenten.

Durch halbpräparative LC-CC-Fraktionierung lassen sich die vorliegenden Proben in Substanzmengen auftrennen, die für die Bestimmung der Molmassenverteilung der Kammcopolymeren erforderlich sind. Abb. 4.6 und Abb. 4.7 zeigen die Molmassenverteilungen der Fraktionen (1) und (2) für die Proben k-PMMA 1 und k-PMMA 2.

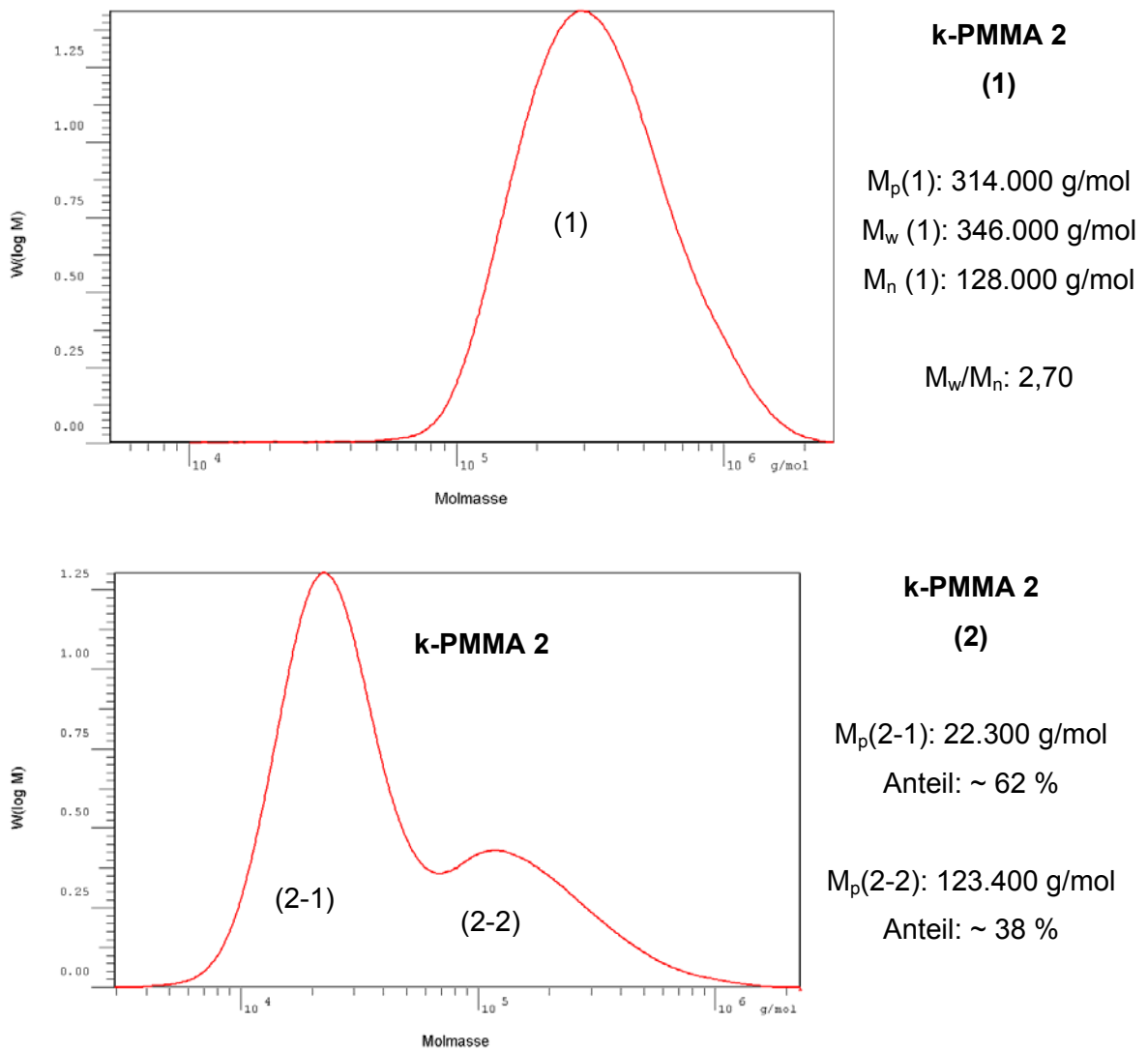
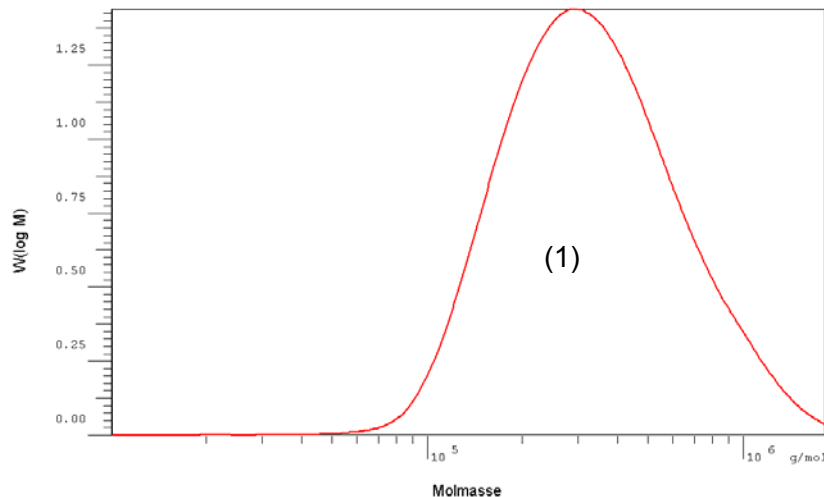
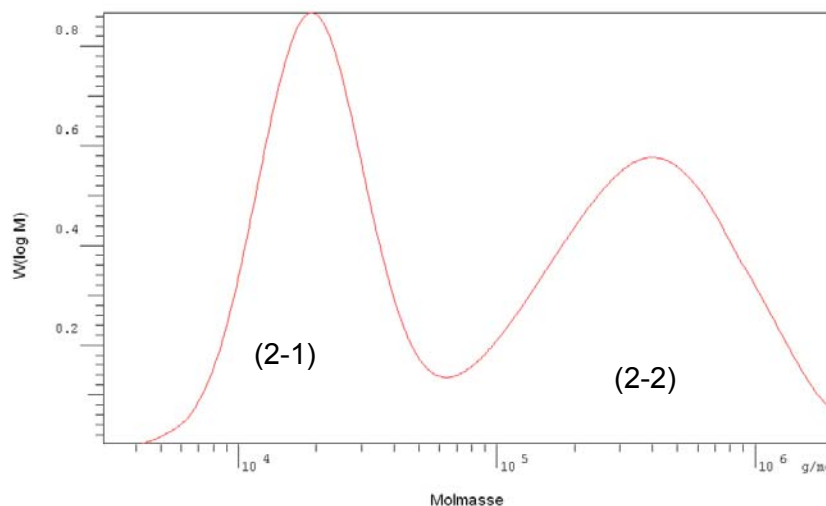


Abb. 4.6. Molmassenverteilung der Fraktionen (1) und (2) der Probe k-PMMA 2; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

**k-PMMA 1****(1)** $M_p(1)$: 320.000 g/mol $M_w(1)$: 376.000 g/mol $M_n(1)$: 130.000 g/mol M_w/M_n : 2,90**k-PMMA 1****(2)** $M_p(2-1)$: 21.700 g/mol

Anteil: ~ 64 %

(2) $M_p(2-2)$: 410.000 g/mol

Anteil: ~ 36 %

Abb. 4.7. Molmassenverteilung der Fraktionen (1) und (2) der Probe k-PMMA 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Die Molmassenverteilung der präparativ abgetrennten Makromonomeren bei k-PMMA 2 und k-PMMA 1 zeigt in Fraktion (2) eine bimodale Verteilung mit einem nicht unerheblichen Anteil im hochmolekularen Bereich. Diese noch sehr unvollständige Abtrennung des Kammcopolymeren vom niedermolekularen Anteil ist bedingt durch die präparativen Auftrennung, da das Ziel eine möglichst "reine" Isolierung des Kammcopolymeren war. Daher wurde bei der Isolierung des Kammcopolymeren eine sehr enge Fraktionierung durchgeführt; die Trennung der Makromonomeren fiel aufgrund der nicht basisliniengetrennten Peaks dementsprechend unscharf aus. Die niedermolekulare Fraktion ist dem Makromonomeren zuzuordnen, da unter den Trennbedingungen das PMMA stets bei einem Retentionsvolumen von ~ 6,1 ml

eluiert wird. Bei der hochmolekularen Fraktion handelt es sich folglich um das Kammcopolymere.

Im Vergleich zur Fraktionierung mit SEC wird bei der Fraktionierung durch LC-CC eine deutlich bessere Auftrennung erhalten (s. Abb. 4.3 und Abb. 4.4); zudem enthalten die Kammcopolymeren durch die Trennung mittels SEC immer einen geringen Anteil an unumgesetztem Makromonomeren, wogegen bei es bei der Fraktionierung mit LC-CC möglich ist, das Makromonomere vollständig abzutrennen.

4.1.3 Gradienten-HPLC und Analyse der Fraktionen

Wegen der relativ breiten Molmassenverteilung der Makromonomeren und der Kammcopolymeren gelingt es mit LC-CC nicht, alle Komponenten vollständig voneinander zu trennen. Wie Abb. 4.5 zeigt, überlappen sich die Elutionsbereiche deutlich. Es wurde daher nach anderen Möglichkeiten gesucht, die Reaktionsprodukte möglichst gut chromatographisch zu trennen.

Neben rein isokratischen Elutionsmethoden, bei denen die Zusammensetzung des Eluenten während der gesamten chromatographischen Trennung konstant gehalten wird, bietet die Gradientenelution vielfältige Möglichkeiten zur selektiven Auftrennung des Rohprodukts. Bei der Gradientenchromatographie wird die Zusammensetzung des Eluenten während des chromatographischen Laufs stufenweise oder kontinuierlich verändert. Somit ist es möglich, die Lösekraft des Eluenten dem Löslichkeitsverhalten der zu untersuchenden Proben individuell anzupassen. Durch die gezielte Zugabe eines guten Lösungsmittels wird die Elutionsstärke des Eluenten erhöht, sodass auch schwer lösliche Komponenten analysiert werden können.

Die Anwendung der Gradienten-HPLC zum Trennen von Copolymeren wurde zuerst 1979 von Teramachi et al. am Beispiel von Styrol-Methylmethacrylat-Copolymeren vorgestellt¹¹⁷⁾. Weitere Arbeiten auf dem Copolymergebiet folgten einige Jahre später¹¹⁷⁻¹¹⁹⁾; von Glöckner et al.¹²⁰⁻¹²³⁾ und von Mori et al.¹²⁴⁻¹²⁶⁾ wurde die Trennung verschiedener statistischer Copolymerer mit der Gradienten-HPLC beschrieben. Auch für Blockcopolymere gibt es eine Vielzahl entsprechender Untersuchungen¹²⁷⁻¹³⁰⁾.

Bei der chromatographischen Trennung mit Hilfe der Gradiententechnik wird die zu untersuchende Probe in einem thermodynamisch guten Lösungsmittel gelöst und anschließend in die mobile Phase injiziert, wobei die mobile Phase aus einem thermodynamisch schlechteren Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch besteht. Hierbei fällt das gelöste Polymere aufgrund seiner Unlöslichkeit im thermodynamisch schlechten Lösungsmittel zunächst aus.

Durch einen Lösungsmittelgradienten mit steigender Elutionsstärke erfolgt ein Wiederauflösen des ausgefallenen Polymeren, und das nun gelöste Polymere wird in Abhängigkeit von seiner Molmassenverteilung, seinen Endgruppen und seiner chemischen Zusammensetzung von der stationären Phase eluiert.

Im Fall von k-PMMA 2 wurde das Rohprodukt in einem Lösungsmittelgemisch aus MEK/cHx gelöst; die anschließende Trennung wurde unter Bedingungen begonnen, unter denen alle Komponenten des Rohproduktes vollständig unlöslich waren (cHx); anschließend wurde die Elutionsstärke des Eluenten erhöht, indem der MEK-Anteil kontinuierlich gesteigert wurde. Die Detektion erfolgte mit einem Verdampfungslichtstreuendetektor (ELSD). Der hierfür verwendete Gradient ist in Abb. 4.8 dargestellt, wobei während der Trennung der MEK-Anteil kontinuierlich von 0 bis auf 100 Vol.-% gesteigert wurde.

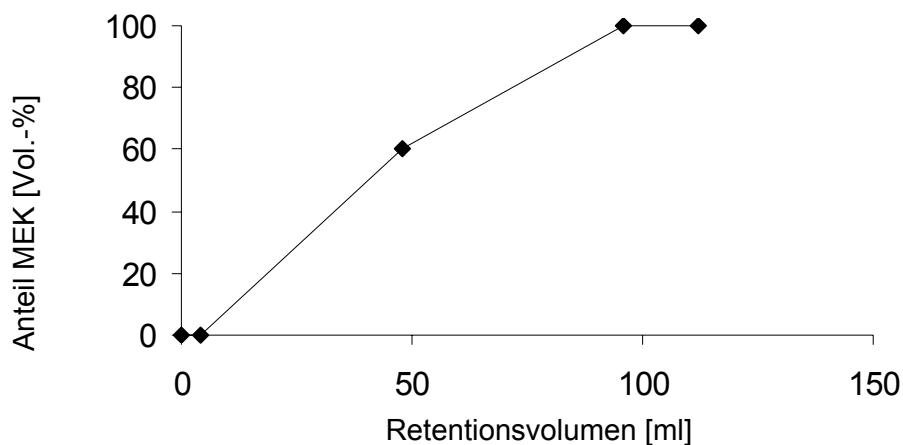


Abb. 4.8. Elutionsverlauf von k-PMMA 2; stationäre Phase: Knauer Si 300-10 und Si 1000-10, 250x4,6 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx, 0 / 100, 5 min bei 0 / 100, 60 min linear auf 60 / 40 MEK / cHx, 60 min 100 / 0 MEK / cHx; Flussrate: 0,8 ml/min.

Unter diesen Bedingungen wurde zunächst das zur Herstellung der Kammcopolymeren eingesetzte Makromonomere MM-PnBMA_{16.600} untersucht. In Abb. 4.9 ist hierfür die gradienten-chromatographische Trennung dargestellt.

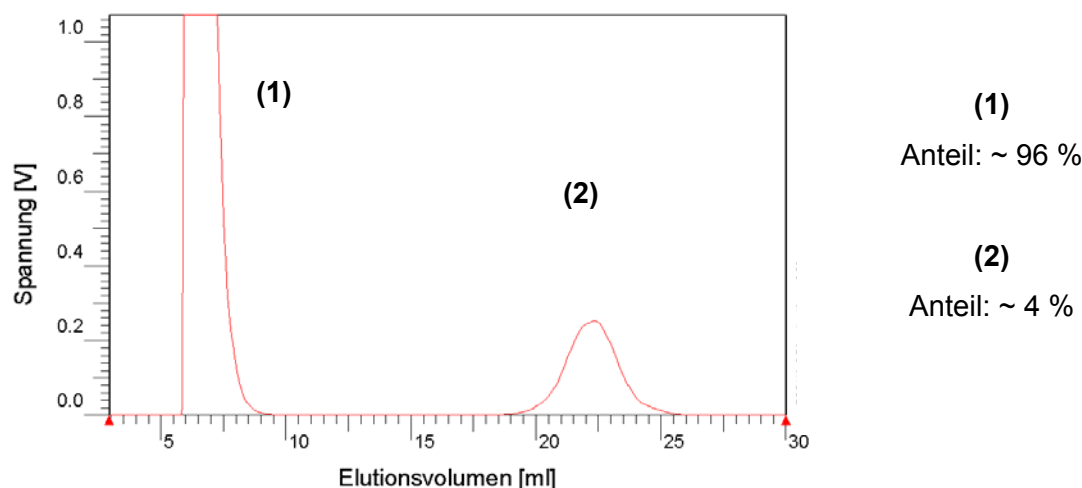


Abb. 4.9. Gradiententrennung von MM-PnBMA_{16.600}; stationäre Phase: Knauer Si 300-10 und Si 1000-10, 250x4,6 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx, 0 / 100, 5 min bei 0 / 100, 60 min linear auf 60 / 40 MEK / cHx, 60 min 100 / 0 MEK / cHx; Flussrate: 0,8 ml/min.

Im Gradientenchromatogramm des Makromonomeren MM-PnBMA_{16.600} sind zwei basisliniengetrennte Peaks zu erkennen; aufgrund der sehr unterschiedlichen Retentionsvolumina ist davon auszugehen, dass es sich bei den beiden Peaks um verschieden polare Komponenten bzw. um Komponenten mit unterschiedlich polaren Endgruppen handelt. Da die chromatographische Trennung im unpolaren Cyclohexan gestartet und anschließend die Elutionsstärke des Eluenten kontinuierlich durch Erhöhen des MEK-Anteils gesteigert wurde, erfolgt die Trennung mit steigender Polarität der Komponenten von der stationären Phase. Demzufolge muss es sich bei Peak 2 um die polarere Komponente handeln. Die ω -Methacryloyl-PnBMA-Makromonomeren werden durch Derivatisierung des ω -Hydroxy-PnBMA-Makromonomeren erhalten, sodass davon auszugehen ist, dass es sich bei dem Peak 2 um das polarere ω -Hydroxy-PnBMA-Makromonomere handelt; Peak 1 ist dagegen dem weniger polaren ω -Methacryloyl-PnBMA-Makromonomeren zuzuordnen. Durch präparative Fraktionierung und nachfolgende Charakterisierung mittels Größenausschlusschromatographie war eine zweifelsfreie Charakterisierung der isolierten Produkte leider nicht möglich. Die SEC-Chromatogramme der Fraktionen (1) und (2) sind in Abb. 4.10 dargestellt; es handelt sich in beiden Fällen um Fraktionen mit annähernd gleicher Molmasse, wie es bei Makromonomeren mit unterschiedlichen Endgruppen zu erwarten ist.

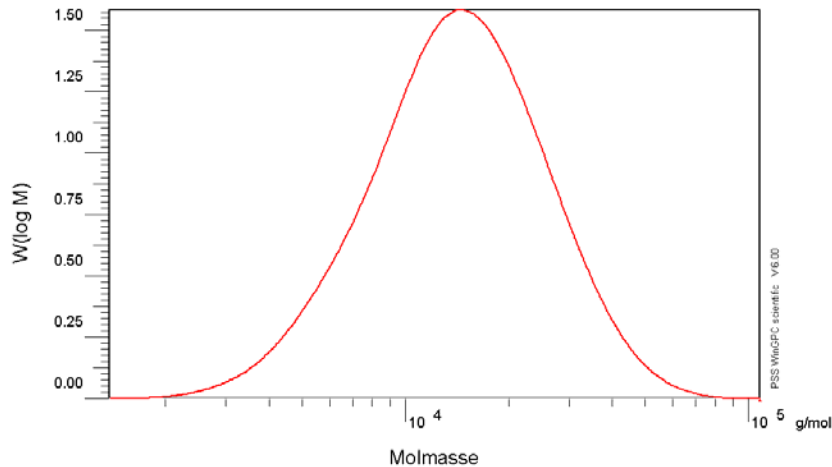
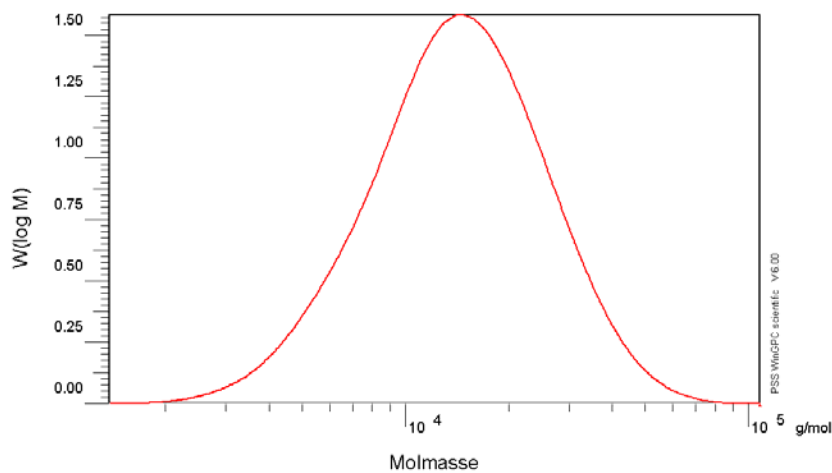
**Fraktion (1)** M_p : 14.000 g/mol**Fraktion (2)** M_p : 15.200 g/mol

Abb. 4.10. Molmassenverteilung der präparativ getrennten Fraktionen von MM-PnBMA_{16.600}; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Eine zweifelsfreie Identifizierung der vorliegenden Fraktionen wurde mit Hilfe der MALDI-TOF-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) versucht.

Bei der von Karas und Hillenkamp^{131,132)} entwickelten matrixunterstützten Laser-Desorption/Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie (MALDI-TOF-MS) wird die zu untersuchende Probe mit einem 100- bis 1000-fachen Überschuss einer stark UV-absorbierenden Matrix verdünnt und mit einem intensiven Laserpuls bestrahlt. Hierbei tritt eine Desorption und Ionisation der Makromoleküle ein, wobei durch die Laserbestrahlung Makromoleküle in einem explosionsartigen Prozess aus der Matrix herausgeschlagen werden. Die Ionisation der Moleküle erfolgt durch Protonierung oder Adduktbildung mit Alkalikationen, die der Matrix zugegeben werden. Bei der Matrix handelt es sich üblicherweise um eine aromatische Ver-

bindung, die bei der entsprechenden Laserwellenlänge einen möglichst hohen Absorptionskoeffizienten besitzt. Die ionisierten Probenmoleküle werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und treten anschließend in das Flugzeit-Massenspektrometer ein, wo eine Trennung anhand ihrer Massen erfolgt. Bei Polymeren ist es so möglich, eine Auftrennung nach dem Polymerisationsgrad und der chemischen Zusammensetzung zu erhalten.

Bei Polymeren einer homologen Reihe wie etwa bei Makromonomeren, sind äquidistante Signale zu erwarten, wobei der Signal-zu-Signal-Massenabstand der entsprechenden Wiederholungseinheit entspricht. Die MALDI-TOF-Massenspektren der Fraktionen (1) und (2) wurden mit 1,8,9-Trihydroxyanthracen als Matrix und LiCl als Salzzusatz aufgenommen; in Abb. 4.11 und Abb. 4.12 sind für die Fraktionen (1) und (2) die entsprechenden MALDI-TOF-Massenspektren dargestellt.

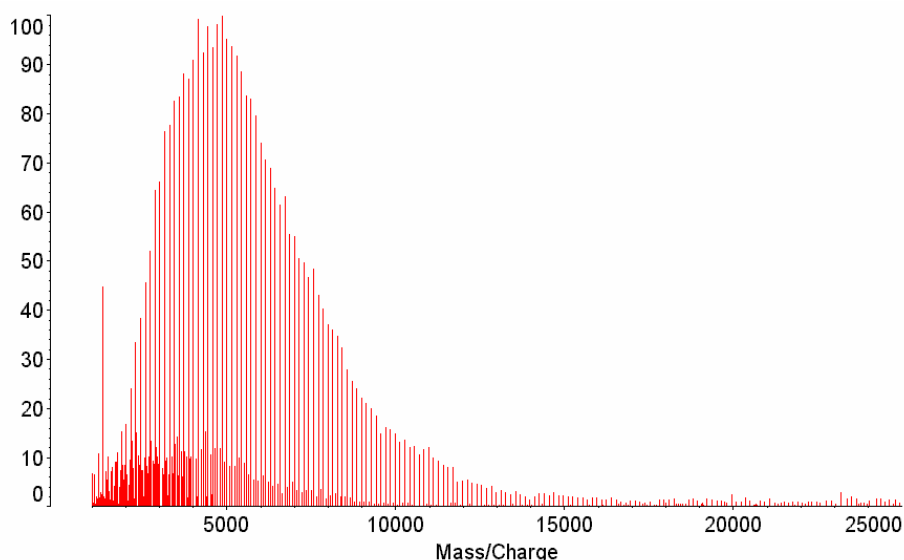


Abb. 4.11. MALDI-TOF-Massenspektrum der Fraktion (1) des Makromonomeren MM-PnBMA_{16.600}; Matrix: 1,8,9-Trihydroxyanthracen; Salzzusatz: LiCl.

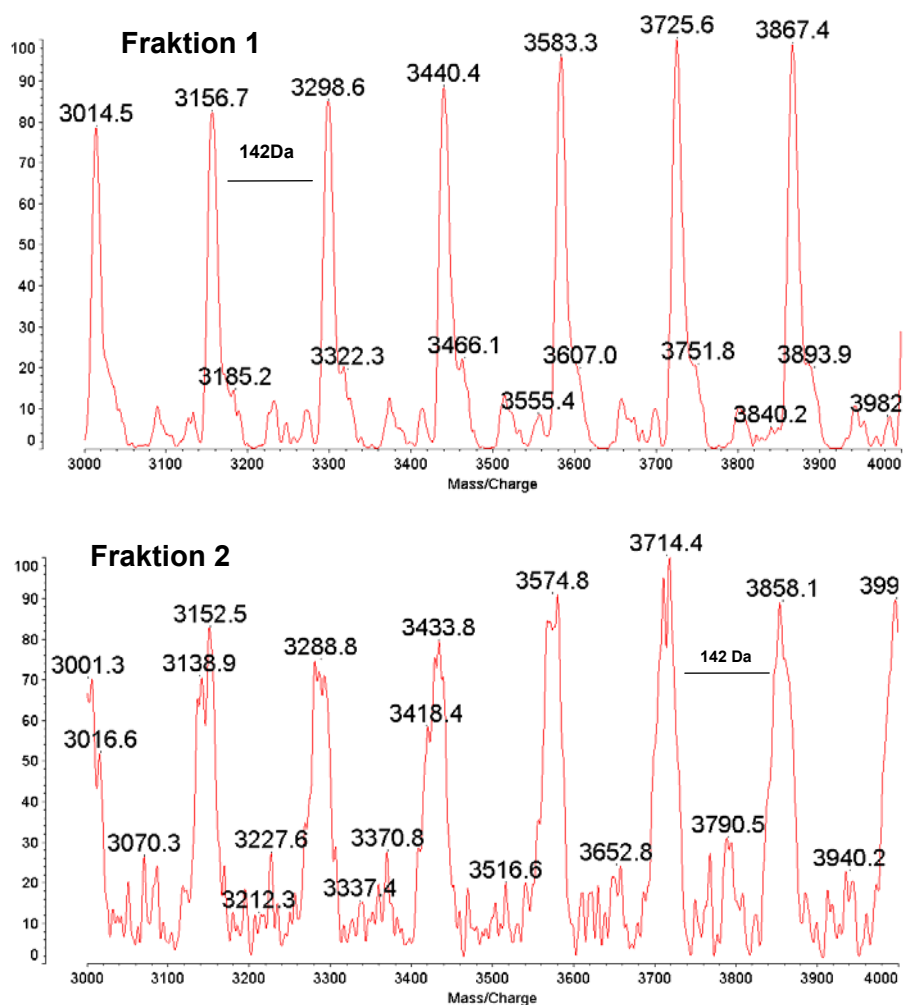


Abb. 4.12. MALDI-TOF-Massenspektren der Fraktionen (1) und (2) des Makromonomeren MM-PnBMA_{16,600}; Matrix: 1,8,9-Trihydroxyanthracen; Salzzusatz: LiCl.

Bei der MALDI-TOF-Massenspektrometrie erhält man im Spektrum für jedes unfragmentierte Molekül einen Massenpeak. Bei homologen Reihen mit Butylmethacrylat-Struktur sind äquidistante Signale zu erwarten, die einen Abstand von 142 Da zeigen. Dieser Massenabstand entspricht der Masse einer Butylmethacrylat-Wiederholungseinheit. Mehrere Signalreihen im Spektrum, die die gleiche Massendifferenz besitzen, aber gegeneinander verschoben sind, deuten auf die Existenz von unterschiedlichen Verteilungen bzw. auf das Vorhandensein von unterschiedlichen Endgruppen hin.

In Abb. 4.11 und Abb. 4.12 sind die Massenspektren der Fraktionen (1) und (2) in einem Massenbereich zwischen 1000 bis 25.000 Da bzw. 3000 bis 4000 Da dargestellt. Die Peaks dieser Reihe zeigen eine Massendifferenz von exakt 142 Da, dies entspricht der Masse der Butylmethacrylat-Wiederholungseinheit. Demzufolge handelt es sich bei den Fraktionen (1) und (2) um PnBMA-Makromonomere, aufgrund der unterschiedlichen absoluten Massen aber um Makromonomere mit jeweils unterschiedlichen Endgruppen; Fraktion (2) ist danach

dem ω -Hydroxy-PnBMA-Makromonomeren und Fraktion (1) dem ω -Methacryloxy-PnBMA-Makromonomeren zuzuordnen.

Unter den gleichen chromatographischen Bedingungen wie für das Makromonomere wurden auch die Kammrohprodukte aufgetrennt. Abb. 4.13 zeigt, dass die Gradienten-HPLC eine deutlich bessere Fraktionierung als die LC-CC ermöglicht. Zum Vergleich der Elutionsvolumina der Probe k-PMMA 2 wurde eine PMMA-Eichstandard zugefügt, der als letzter Peak bei etwa 80 ml in Chromatogramm zu erkennen ist.

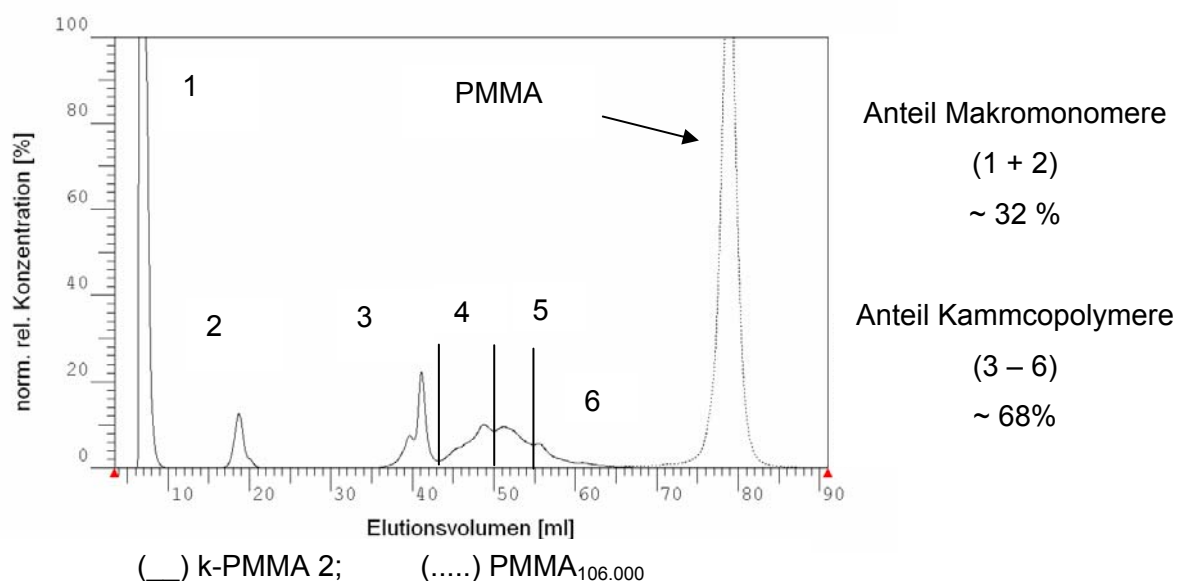


Abb. 4.13. Gradiententrennung von k-PMMA 2 und Eich-PMMA; stationäre Phase: Knauer Si 300-10 und Si 1000-10, 250x4,6 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx, 0 / 100, 5 min bei 0 / 100, 60 min linear auf 60 / 40 MEK / cHx, 60 min auf 100 / 0 MEK / cHx; Flussrate: 0,8 ml/min.

Im Fall von k-PMMA 2 wurde die Probe unter analogen chromatographischen Bedingungen wie MM-PnBMA_{16.600} fraktioniert. Hierzu wurde das Kammrohprodukt in MEK / cHx 74,2 / 25,8 (v / v) gelöst und anschließend in einen Eluenten von MEK / cHx 0 / 100 (v/v) injiziert. Nach 5 min isokratischer Elution wurde der Cyclohexangehalt innerhalb von 60 min linear auf 60 / 40 (v/v) MEK / cHx erhöht und dann innerhalb weiterer 60 min auf 100 / 0 MEK / cHx gesteigert. Als stationäre Phase wurden zwei Kieselgel-Phasen (Si 300-10 und Si 1000-10, 250x 4,6mm i.D., Firma Knauer) verwendet.

Ein ähnlicher Gradient wurde auch zur Trennung von k-PMMA 1 ausgewählt. Hierzu wurde die gelöste Probe in einen Eluenten von MEK / cHx 0 / 100 (v/v) injiziert. Nach 5 min isokratischer Elution wurde der Cyclohexangehalt innerhalb von 60 min linear auf 60 / 40

(v/v) MEK / cHx erhöht und innerhalb weiterer 90 min auf 100 / 0 MEK / cHx gesteigert. Als stationäre Phase wurden zwei Kieselgel-Phasen (Si 300-10 und Si 1000-10, 250x 4,6mm i.D., Firma Knauer) verwendet.

In Abb. 4.14 ist das Gradientenchromatogramm von k-PMMA 1 dargestellt. Als Referenz wurde der Probe ein PMMA-Eichstandard beigefügt, der unter den hier angewendeten chromatographischen Bedingungen bei einem Elutionsvolumen von ~ 90 ml von der stationären Phase eluiert wird.

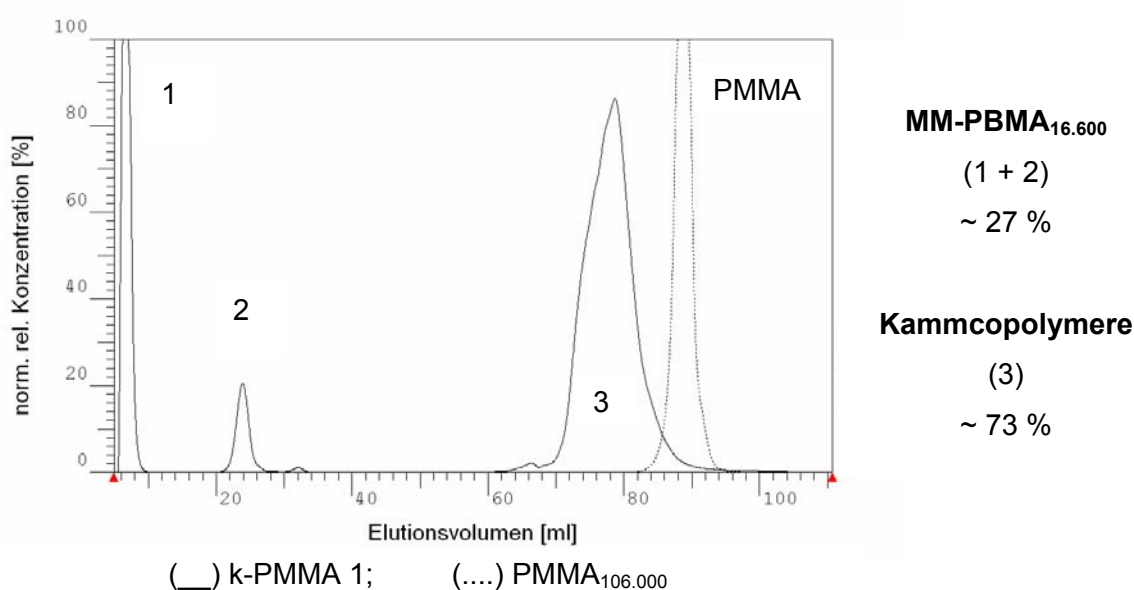


Abb. 4.14. Gradiententrennung von k-PMMA 1; stationäre Phase: Knauer Si 300-10 und Si 1000-10, 250x4,6 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx, 0 / 100, 5 min bei 0 / 100, 60 min linear auf 60 / 40 MEK / cHx, 90 min 100 / 0 MEK / cHx, 20 min bei 100 / 0; Flussrate: 0,8 ml/min.

Aufgrund der zunehmenden Polarität des Lösungsmittels im Laufe der chromatographischen Trennung (MEK / cHx 0 / 100 bis 100 / 0) wurden die Komponenten des Kammrohprodukts mit steigender Polarität von der stationären Phase eluiert, Komponenten mit einem hohen Anteil an weniger polaren PnBMA-Makromonomeren wurden vor Komponenten mit einem geringeren Anteil an PnBMA-Makromonomeren eluiert. Demzufolge besteht eine direkte Korrelation zwischen Elutionsvolumen und dem Anteil an PnBMA-Seitenketten im Copolymeren. Das reine ω -Methacryloyl-PnBMA-Makromonomere wurde als erste, das PMMA-Rückgratpolymere dagegen als letzte Fraktion von der stationären Phase eluiert. Die Kammcopolymeren, die sowohl einen weniger polaren Anteil an PnBMA-Makromonomeren als auch an polarerem PMMA-Rückgratpolymeren enthalten, wurden zwischen diesen beiden Fraktionen

eluiert, wobei die Kammcopolymeren mit einem höheren Anteil an PnBMA-Seitenketten vor Produkten mit einem geringeren Anteil an Seitenketten eluiert wurden.

Das Chromatogramm von k-PMMA 2 liefert sechs verschiedene Fraktionen, von denen die Peaks 1 und 2 dem Makromonomeren zuzuordnen sind (s. Abb. 4.13). Im Chromatogramm des Kammcopolymeren k-PMMA 1 sind lediglich drei gut voneinander getrennte Peaks zu erkennen (s. Abb. 4.14), wobei auch hier die Peaks 1 und 2 dem Makromonomeren zuzuordnen sind. Folglich handelt es sich bei Peak 3 der Probe k-PMMA 1 um das gewünschte Kammcopolymer. Komplizierter ist die Identifizierung der Kammcopolymeren bei k-PMMA 2. Aufgrund der chromatographischen Trennung handelt es sich bei Peak 3 um diejenige Fraktion, die den höchsten Anteil an PnBMA-Seitenketten aufweist; Peak 6 ist dagegen der Fraktion zuzuordnen, die den höchsten Anteil an PMMA enthält.

Eine weiterführende Untersuchung und genauere Charakterisierung der einzelnen Fraktionen ist nur mit anderen Methoden, wie etwa durch Kernresonanzspektroskopie oder Größenausschlusschromatographie, möglich. Hierzu ist es jedoch erforderlich, die benötigten Mengen für weiterführende Untersuchungen mittels Gradienten-HPLC zu isolieren.

Im Fall von k-PMMA 2 ist es anhand der Flächenverhältnisse in der Gradienten-HPLC möglich, eine quantitative Abschätzung vorzunehmen; die Peakflächen der unumgesetzten Makromonomeren (1+2) und des Kammcopolymeren (3-6) betragen 27% bzw. 73%. Die quantitative Bestimmung mittels Größenausschlusschromatographie liefert hingegen ein Makromonomeren-zu-Kammcopolymer-Verhältnis von 40% zu 60% (s. Abb. 4.1). Diese Abweichung lässt sich damit erklären, dass bei der Größenausschlusschromatographie keine basisliniengetrennten Peaks erhalten werden konnten.

4.1.3.1 ^1H -NMR

Die Charakterisierung und Berechnung der Bruttozusammensetzung von verschiedenen Polymersystemen durch NMR-Spektroskopie, wie etwa für Styrol-Acrylat-^{133,134)} oder für Styrol-Methacrylat-Copolymere^{135,136)} wird in der Literatur ausführlich beschrieben. Demzufolge sollte es auch für die verschiedenen Fraktionen der Kammcopolymeren k-PMMA 2 und k-PMMA 1 möglich sein, die Bruttozusammensetzung anhand der Flächenverhältnisse der Protonensignale selektiv zu bestimmen.

Die relevante chemische Verschiebung für das PMMA-Rückgratpolymere beträgt stets $\delta \sim 3,60$ ppm ($-\text{OCH}_3$), die für das MM-PnBMA_{16,600}-Makromonomere $\delta \sim 3,95$ ppm ($-\text{OCH}_2\text{-R}$).

In Abb. 4.15 sind die ^1H -NMR-Spektren für PMMA und für das MM-PnBMA_{16.600} Makromonomere dargestellt; die Untersuchungen wurden mit einem 400 MHz Spektrometer der Firma Bruker (ARX 300) bei 25°C durchgeführt.

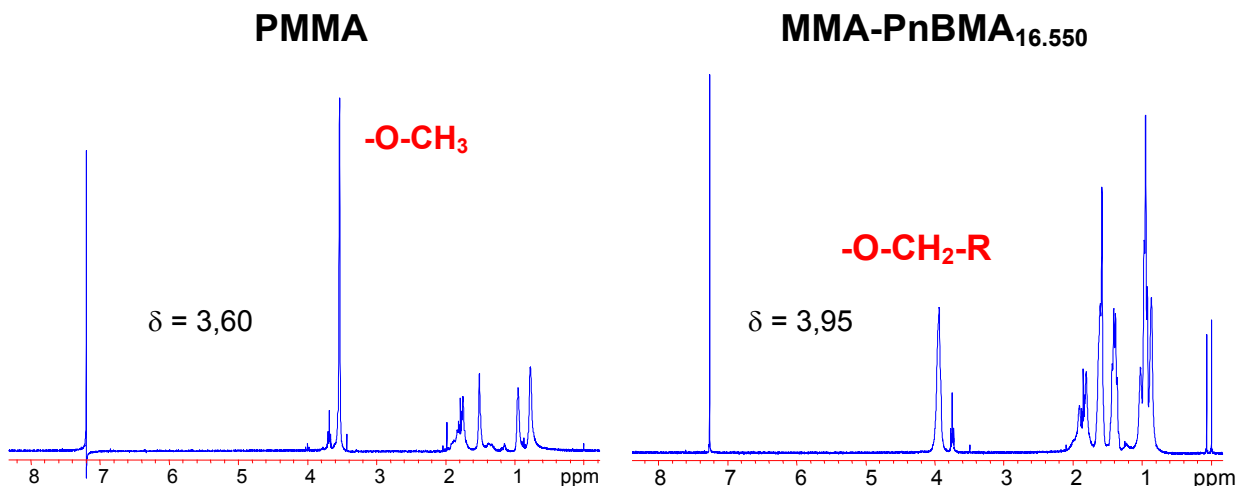


Abb. 4.15. ^1H -NMR-Spektrum des PMMA-Rückgratpolymeren und des MMA-PnBMA_{16.550} Makromonomeren; Spektrometer: Bruker ARX 300; Lösungsmittel CDCl_3 .

In Abb. 4.16 sind die ^1H -NMR-Spektren der Fraktionen (3) bis (6) der Probe k-PMMA 2 dargestellt. Bei den Fraktionen (1) und (2) handelt es sich jeweils um MM-PnBMA-Makromonomere; deshalb soll auf die weitere Charakterisierung dieser Fraktionen nicht näher eingegangen werden. Das Multipllett bei $\delta \sim 3,8$ ppm ist auf Verunreinigungen des deuterierten Lösungsmittels CDCl_3 zurückzuführen.

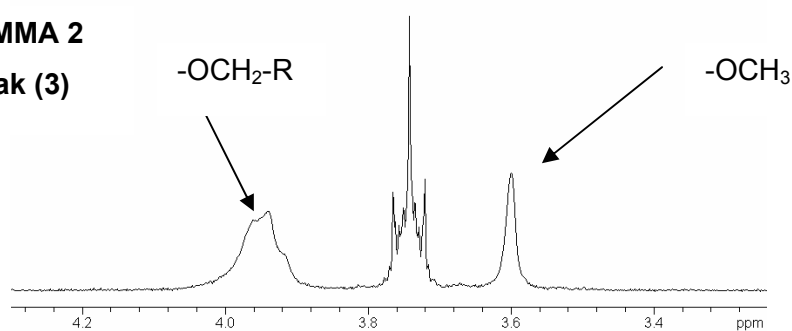
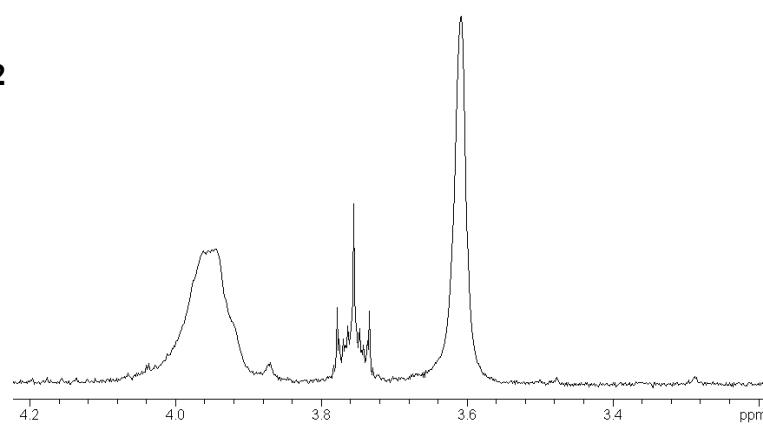
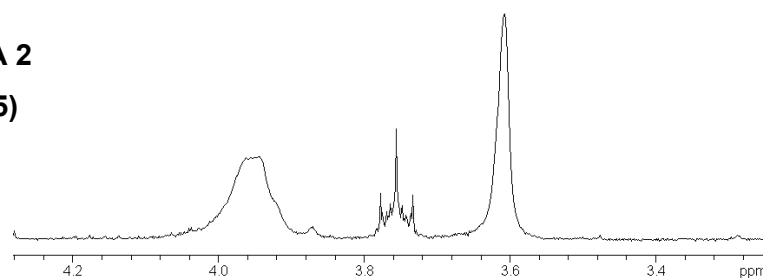
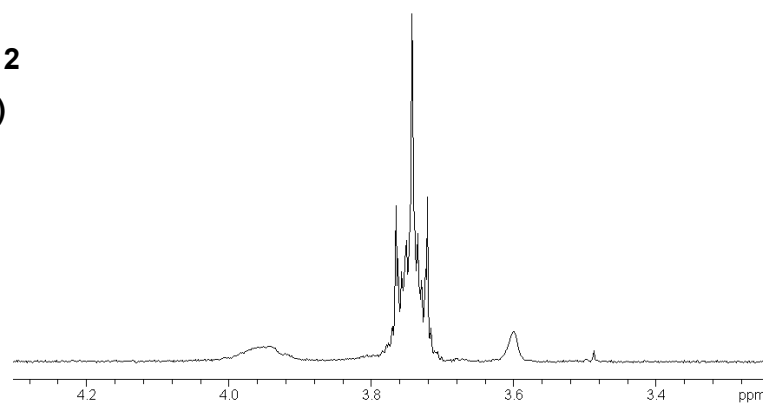
k-PMMA 2**Peak (3)****k-PMMA 2****Peak (4)****k-PMMA 2****Peak (5)****k-PMMA 2****Peak (6)**

Abb. 4.16. ^1H -NMR-Spektren der Fraktionen (3) bis (6) des Kammcopolymeren k-PMMA 2; Spektrometer: Bruker ARX 300; Lösungsmittel CDCl_3 .

Bei den Fraktionen (3) und (4) sind jeweils zwei stark ausgeprägte Peaks bei $\delta \sim 3,6$ ppm ($-\text{OCH}_3$) und bei $\delta \sim 3,9$ ppm ($-\text{OCH}_2\text{R}$) vorhanden. Zudem ist ausgehend von Fraktion (3) eine stetige Abnahme des Peakverhältnissen $-\text{OCH}_2\text{R} : -\text{OCH}_3$ zu erkennen, wobei bei Fraktion (6) die Peaks nur noch schwach ausgeprägt sind.

Demzufolge enthalten die Fraktion (5) und im besonderen die Fraktion (6) nur geringe Mengen an PnBMA-Seitenketten im Copolymeren. Im Gegensatz hierzu besitzen die Fraktionen (3) und (4) Kammcopolymerstrukturen, die einen größeren Anteil an PnBMA-Seitenketten aufweisen. Die Bruttozusammensetzung der jeweiligen Fraktionen lässt sich aus dem jeweiligen Flächenverhältnissen von $-\text{OCH}_3$ und $-\text{OCH}_2\text{R}$ berechnen; in Tab. 4.2 sind die mittels NMR-Spektroskopie bestimmten Anteile an eingebauten Makromonomeren im Copolymeren dargestellt.

Tab. 4.2. Durch ^1H -NMR Spektroskopie berechnete Makromonomeranteile in den Fraktionen (3) bis (6) des Kammcopolymeren k-PMMA 2.

	MM [mol-%]
Fraktion (3)	2,47
Fraktion (4)	1,57
Fraktion (5)	0,55
Fraktion (6)	0,47

In Abb. 4.17 sind die ^1H -NMR-Spektren der Fraktionen (1) und (3) von k-PMMA 1 dargestellt; auf das ^1H -NMR-Spektrum der Fraktion (2) wurde verzichtet, da es sich hierbei lediglich um unumgesetzte Makromonomeres handelt. Bei dem in den Fraktionen (1) und (3) beobachteten Multipllett bei $\delta = 3,7$ bis $3,8$ ppm handelt es sich um Verunreinigungen des deuterierten Lösungsmittels CDCl_3 . Die NMR-Spektren wurden mit einem 400 MHz Spektrometer der Firma Bruker (ARX 300) bei 25°C aufgenommen.

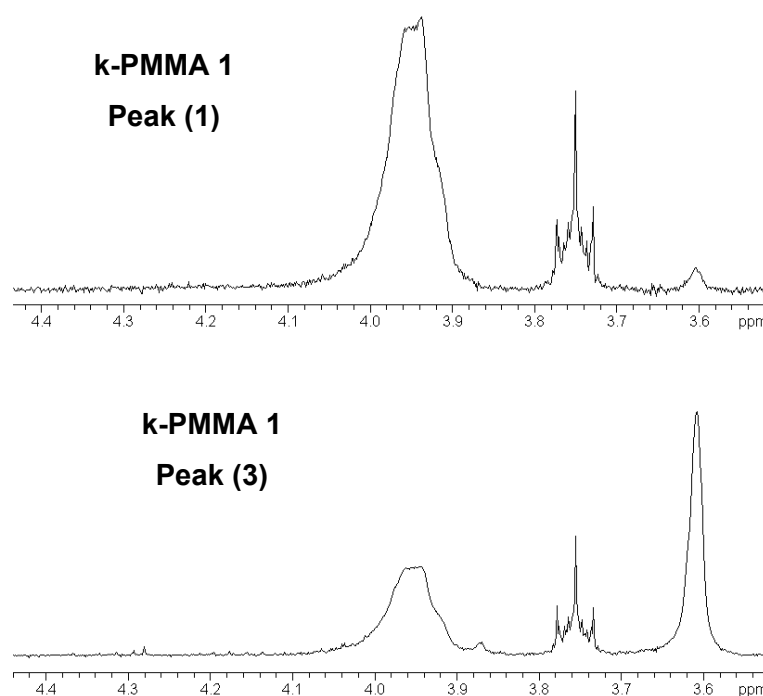
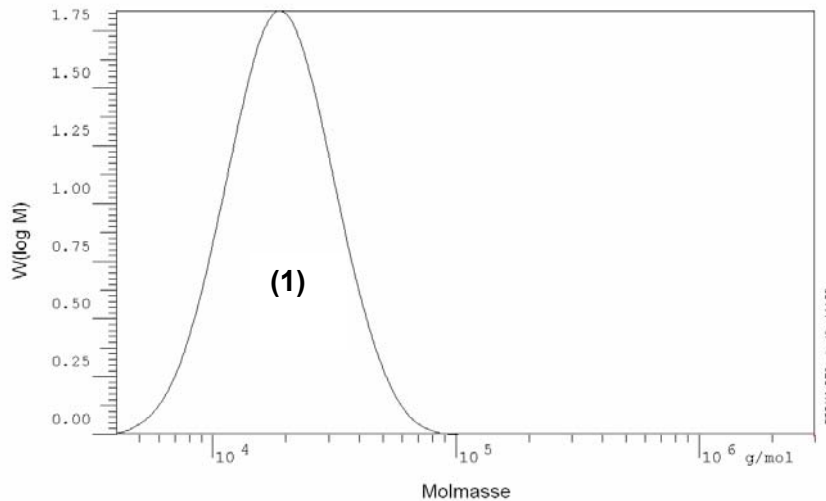


Abb. 4.17. ^1H -NMR Spektren der Fraktionen (1) und (3) des Kammcopolymeren k-PMMA 1; Spektrometer: Bruker ARX 300; Lösungsmittel: CDCl_3 .

Bei der Fraktion (1) des Kammcopolymeren k-PMMA 1 ist nur ein einziger stark ausgeprägter Peak bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3,90$ bis $4,00$ ppm ($-\text{OCH}_2\text{R}$) vorhanden; demzufolge handelt es sich um das Makromonomere. Bei Fraktion (3) sind im NMR-Spektrum sowohl Peaks bei einer chemischen Verschiebung von $\delta \sim 3,60$ ppm ($-\text{OCH}_3$) als auch bei $\delta: 3,90$ bis $4,00$ ppm ($-\text{OCH}_2\text{R}$) vorhanden; es handelt sich also um das Kammcopolymere. Anhand der Flächenverhältnisse ist es möglich, die Bruttozusammensetzung der Fraktion (3) zu bestimmen; es ergab sich ein Seitenkettenanteil von $0,92$ mol-%, was jedoch nicht ganz aber relativ gut mit dem zur Polymerisation verwendeten Ansatz von 1 mol-% Makromonomer übereinstimmt.

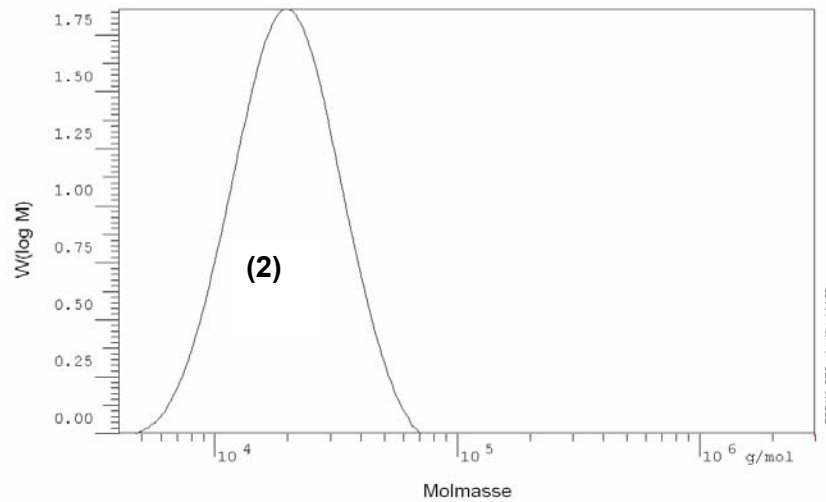
4.1.3.2 SEC

Die durch halbpräparative Gradienten-HPLC isolierten Fraktionen der Proben k-PMMA 2 und k-PMMA 1 wurden zur Bestimmung der Molmassenverteilung in einer konventionellen SEC-Apparatur untersucht. Abb. 4.18 und Abb. 4.19 und zeigen die Molmassenverteilungen der Fraktionen (1) bis (3) und (4) bis (6) für k-PMMA 2.



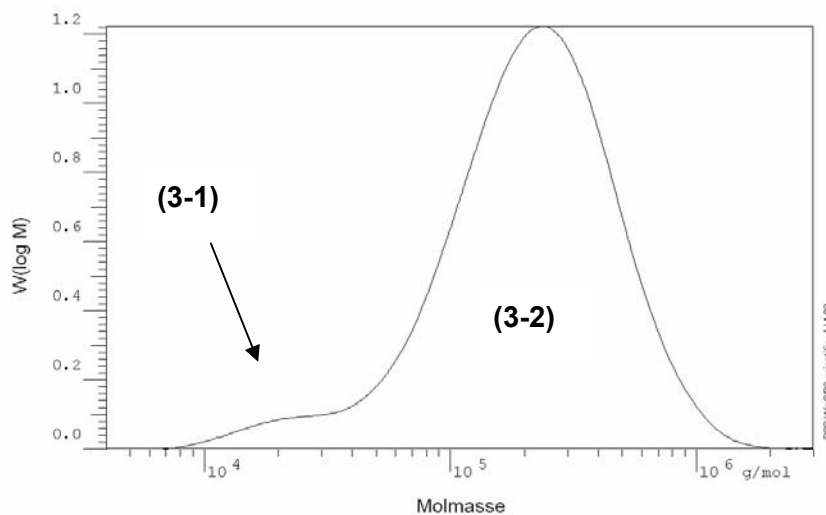
k-PMMA 2
Fraktion (1)

M_{p1} : 18.600 g/mol



k-PMMA 2
Fraktion (2)

M_{p2} : 19.300 g/mol



k-PMMA 2
Fraktion (3)

M_{p3-1} : 17.800 g/mol

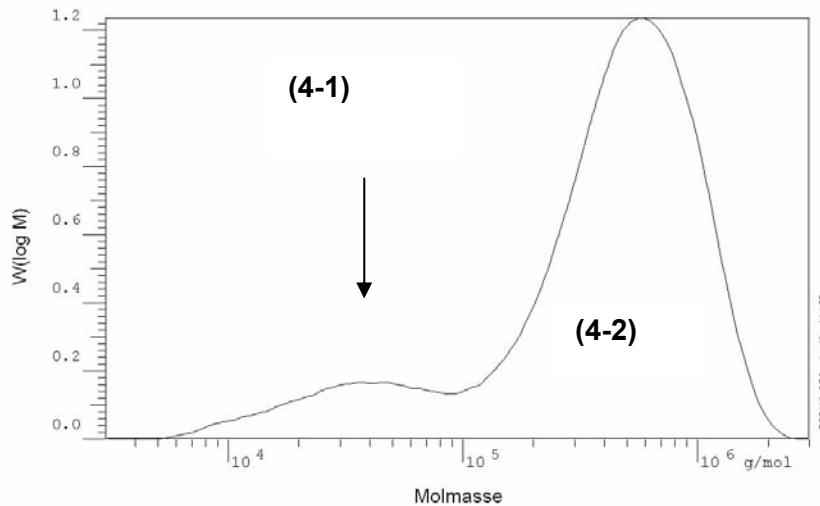
M_{p3-2} : 253.000 g/mol

M_{n3-2} : 220.000 g/mol

M_{w3-2} : 297.000 g/mol

M_{w3-2} / M_{n3-2} : 1,35

Abb. 4.18. Molmassenverteilung der Fraktionen (1) bis (3) von k-PMMA 2;
stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.;
Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.



k-PMMA 2
Fraktion (4)

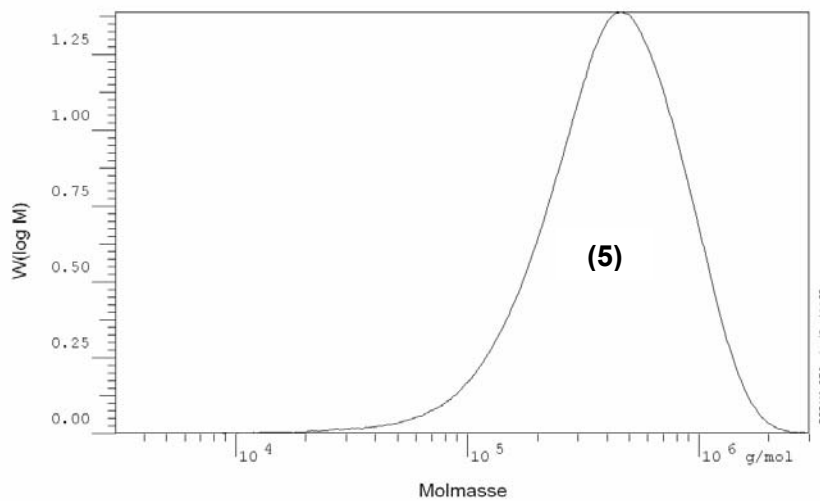
$M_{p\ 4-1}$: 25.600 g/mol

$M_{p\ 4-2}$: 490.000 g/mol

$M_{n\ 4-2}$: 447.000 g/mol

$M_{w\ 4-2}$: 630.000 g/mol

$M_{w\ 4-2} / M_{n\ 4-2}$: 1,41



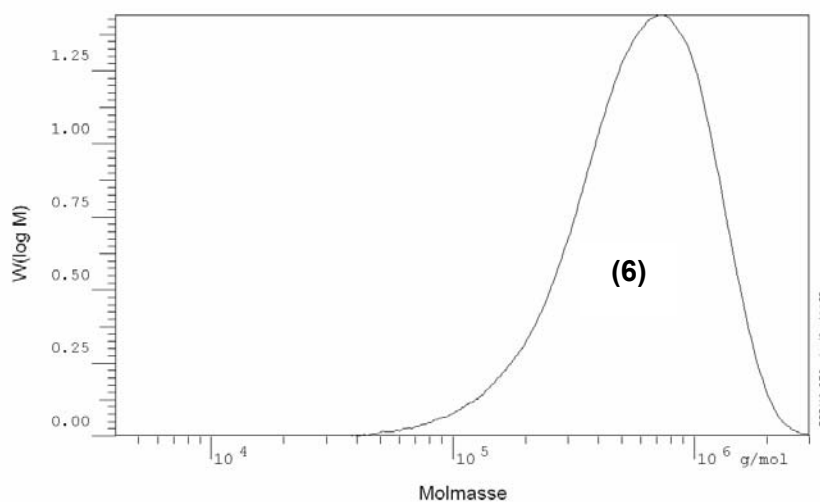
k-PMMA 2
Fraktion (5)

$M_{p\ 5}$: 504.000 g/mol

$M_{n\ 5}$: 300.000 g/mol

$M_{w\ 5}$: 501.000 g/mol

$M_{w\ 5} / M_{n\ 5}$: 1,67



k-PMMA 2
Fraktion (6)

$M_{p\ 6}$: 801.000 g/mol

$M_{n\ 6}$: 459.000 g/mol

$M_{w\ 6}$: 708.000 g/mol

$M_{w\ 6} / M_{n\ 6}$: 1,54

Abb. 4.19. Molmassenverteilung der Fraktionen (4) bis (6) von k-PMMA 2; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Bei den Fraktionen (1) und (2) handelt es sich, wie bereits zuvor festgestellt, um unumgesetzte Makromonomere. Die Fraktionen (3) und (4) zeigen neben dem Kammcopolymeren noch ein niedermolekulares Produkt (s. Pfeile Abb. 4.19). Dieses niedermolekulare Produkt ist in beiden Fällen, obwohl die Molmasse mit dem des Makromonomeren annähernd übereinstimmt, nicht dem Makromonomeren zuzuordnen. Wegen des stark unterschiedlichen Retentionsvolumens in der Gradienten-HPLC ist vielmehr davon auszugehen, dass es sich hierbei um Produkte handelt, die im Vergleich zum Makromonomeren eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung besitzt; vermutlich handelt es sich bei den Produkten der Fraktionen (3) und (4) um niedermolekulare Kammcopolymere mit einem hohen PnBMA-Anteil und einer kurzen PMMA-Rückgratkette. Im Gegensatz zu den Fraktionen (3) und (4) ist bei den Fraktionen (5) und (6) nur eine breite und monomodale Molmassenverteilung zu erkennen; folglich handelt es sich dabei ausschließlich um höhermolekulare Kammcopolymere, die einen hohen PMMA-Anteil enthalten.

Bei den Fraktionen (5) und (6) besteht zudem die Möglichkeit, dass es sich hierbei um homopolymere PMMA-Rückgratpolymere handelt; dies kann durch die Größenausschlusschromatographie allein nicht zweifelsfrei entschieden werden. Die Bestimmung der Bruttozusammensetzung der isolierten Fraktionen ist somit von entscheidender Bedeutung. Als Charakterisierungsmethode zur Bestimmung der Gehalte an PMMA-Rückgratpolymerem im Copolymeren bietet sich die Kernresonanzspektroskopie an. Weiter fällt auf, dass die Molmassen der Kammcopolymeren von Fraktion (4-2) bis (6) stetig zunehmen.

Eine Zusammenfassung der analytischen Befunde aus der Gradienten-HPLC, der SEC und der ^1H -NMR-Spektroskopie enthält Tab. 4.3.

Tab. 4.3. Charakterisierung der Fraktionen von k-PMMA 2.

Methode		
Gradienten-HPLC		(1) + (2): ~ 32 % (3) + (4) + (5) + (6): ~ 68 %
¹ H-NMR	Fraktion (3)	2,47 mol-% MM-PnBMA
	Fraktion (4)	1,57 mol-% MM-PnBMA
	Fraktion (5)	0,55 mol-% MM-PnBMA
	Fraktion (6)	0,47 mol-% MM-PnBMA
SEC	Fraktion (3)	M _n (3): 220.000 g/mol M _w (3): 297.000 g/mol M _p (3): 253.000 g/mol
	Fraktion (4)	M _n (4): 447.000 g/mol M _w (4): 630.000 g/mol M _p (4): 490.000 g/mol
	Fraktion (5)	M _n (5): 300.000 g/mol M _w (5): 501.000 g/mol M _p (5): 504.000 g/mol
	Fraktion (6)	M _n (6): 459.000 g/mol M _w (6): 708.000 g/mol M _p (6): 801.000 g/mol

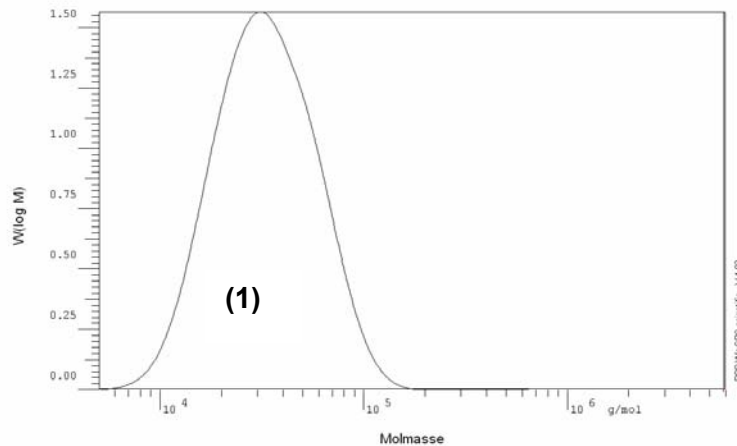
Anhand der Molmassen und der quantitativen Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen ist es möglich, die Anzahl an Seitenketten und die Anzahl der Wiederholungseinheiten im Polymerrückgrat abzuschätzen; weiter konnte anhand dieser Daten die Anzahl an Seitenketten, normiert auf ein Rückgratpolymeres mit 1.000 MMA-Einheiten, berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.4 dargestellt.

Tab. 4.4. Anzahl der Seitenketten und berechnete Molmasse des Rückgratpolymeren der Fraktionen von k-PMMA 2.

Fraktion	MM [mol-%]	M _w [g/mol]	Anzahl Seitenketten	M _w Rückgrat [g/mol]	Anzahl Seitenketten*
(3)	2,47	297.000	14,4	57.000	25,2
(4)	1,57	630.000	27,5	173.000	15,9
(5)	0,55	501.000	14,4	261.000	5,5
(6)	0,47	708.000	18,8	396.000	4,7

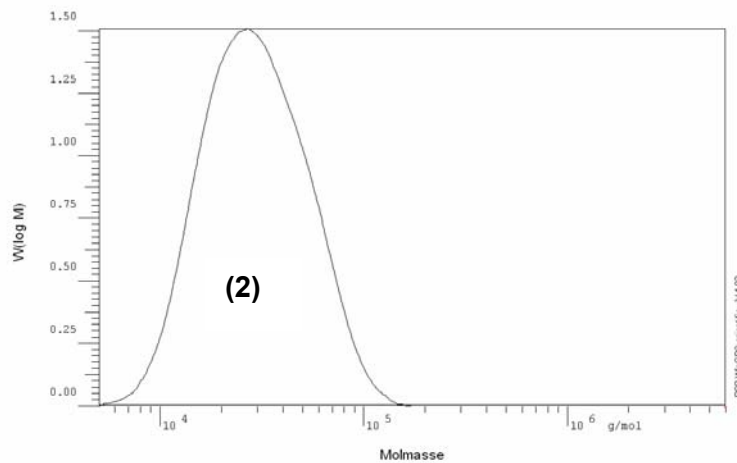
* normiert auf eine Rückgratlänge mit 1.000 MMA-Einheiten

Auch für das Kammcopolymer k-PMMA 1 wurden entsprechende Untersuchungen der durch Gradienten-HPLC isolierten Fraktionen vorgenommen; in Abb. 4.20 sind die Molmassenverteilungen der Fraktionen (1) bis (3) dargestellt.



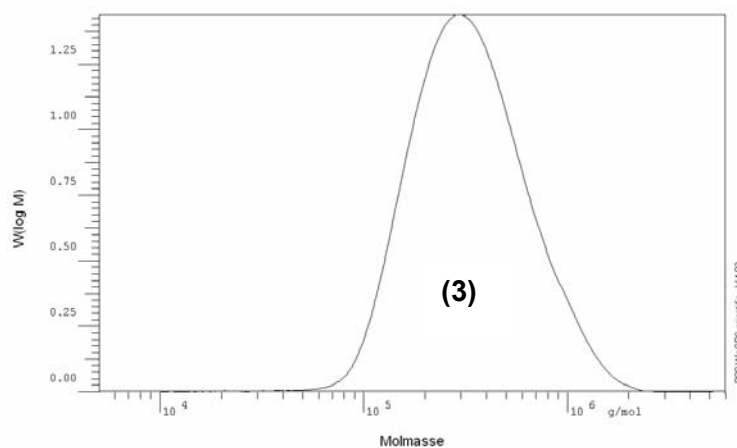
k-PMMA 1
Fraktion (1)

M_p : 18.600 g/mol



k-PMMA 1
Fraktion (2)

M_p : 17.900 g/mol



k-PMMA 1
Fraktion (3)

M_p : 278.000 g/mol

M_w : 129.000 g/mol

M_n : 290.000 g/mol

M_w : M_n : 2,25

Abb. 4.20. Molmassenverteilung der Fraktionen (1) bis (3) von k-PMMA 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Fluss-rate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Bei den Fraktionen (1) und (2) handelt es sich, wie bereits zuvor festgestellt, um das unumgesetzte Makromonomere, wobei Fraktion (1) das ω -Methacryloyl-Makromonomere und

Fraktion (2) das ω -Hydroxy-Makromonomere darstellt, das ein Zwischenprodukt bei der Herstellung des ω -Methacryloyl-Makromonomeren ist. Zudem weisen beide Fraktionen eine Molmassenverteilung auf, die mit der der Makromonomeren gut übereinstimmt. Bei Fraktion (3) ist dagegen eine sehr viel höhere Molmasse als bei den Makromonomeren zu beobachten; demzufolge handelt es sich hierbei um das gewünschte Kammcopolymer.

In Tab. 4.5 sind die Ergebnisse von Gradienten-HPLC, ^1H -NMR-Spektroskopie und SEC zusammengefasst.

Tab. 4.5. Charakterisierung der Fraktionen von k-PMMA 1

Methode		
Gradienten-HPLC		(1) +(2): ~ 27 % (3): ~ 73 %
^1H -NMR	Fraktion (3)	0,92 mol-% MM-PnBMA
SEC	Fraktion (3)	$M_n(3)$: 129.000 g/mol $M_w(3)$: 290.000 g/mol $M_p(3)$: 278.000 g/mol

Auch hier ist es anhand der Molmassen und der quantitativen Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen möglich, die Anzahl der Seitenketten und die Anzahl der Wiederholungseinheiten im Polymerrückgrat zu berechnen; weiter ergibt sich aus diesen Daten die Anzahl der Seitenketten, normiert auf eine Rückgratkette mit 1.000 MMA-Einheiten. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.6 zusammengefasst.

Tab. 4.6. Anzahl der Seitenketten und berechnete Molmasse des Rückgratpolymeren der Fraktion (3) von k-PMMA 1.

Fraktion	MM [mol-%]	Mw [g/mol]	Anzahl Seitenketten	M _w Rückgrat [g/mol]	Anzahl Seitenketten*
(3)	0,92	290.000	10,6	114.000	9,3

* normiert auf eine Rückgratlänge mit 1.000 MMA-Einheiten

4.2 Charakterisierung von PMMA_{56.700}-g-PnBMA_{27.600}

Die konventionelle radikalische Polymerisation liefert Polymere mit relativ großer Polydispersität und chemischer Heterogenität. Es wurde deshalb versucht, Proben mit höherer Einheitlichkeit durch kontrollierte radikalische Polymerisation herzustellen. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. A. Müller, Universität Bayreuth, Copolymerisationen mit der Atom-Transfer-Radical-Polymerization (ATRP) durchgeführt. Die Analyse und Auftrennung der Rohprodukte soll am Beispiel von PMMA_{56.700}-g-PnBMA_{27.600} (1,0), im folgenden auch als k-ATRP 1 bezeichnet, beschrieben werden.

4.2.1 SEC

Die Bestimmung der Molmassenverteilung der durch ATRP hergestellten Kammcopolymeren erfolgte mit einer SEC-Trennsäule; hierzu diente eine Säulenkombination aus drei Säulen der Firma PL (PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm). Die Kalibrierung wurde mit engverteilten PMMA-Eichstandards durchgeführt. In Abb. 4.21 ist die Molmassenverteilung des k-ATRP 1 Kammrohprodukts dargestellt.

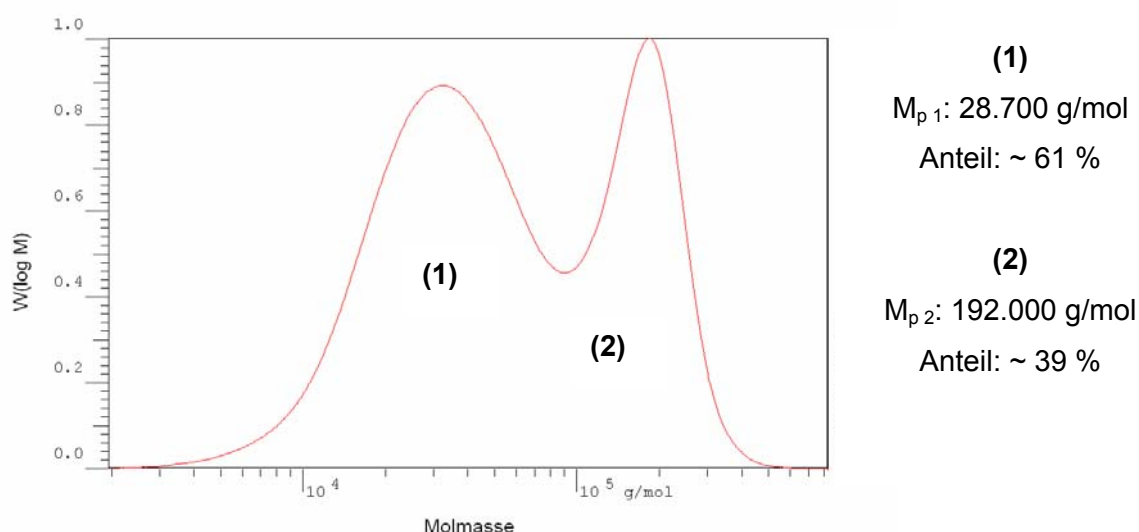


Abb. 4.21. Molmassenverteilung von k-ATRP 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion RI.

Es wird eine typische bimodale Molmassenverteilung erhalten; die Abschätzung über die Peakflächen liefert einen Anteil an Fraktion (1) von etwa 61% und an Fraktion (2) von etwa 39%; Die Molmasse im Peakmaximum (M_p) beträgt in Fraktion (1) ~ 29.000 g/mol und in Fraktion (2) ~ 192.000 g/mol. Ausgehend von der Annahme, dass das unter den entsprechenden Bedingungen erhaltene homopolymere PnBMA eine Molmasse von etwa

57.000 g/mol aufweisen müsste, ist davon auszugehen, dass dieses an den vorliegenden Proben mittels SEC nicht abgetrennt werden kann; für eine chromatographische Trennung des Kammcopolymeren sind weitere Trennschritte zwingend erforderlich. Im Vergleich zu den in Abschnitt 4.1 analysierten Kammcopolymeren k-PMMA 1 und k-PMMA 2 fällt auf, dass die Einbaurate des Makromonomeren mit ATRP geringer ist als bei der konventionellen radikalischen Polymerisation. k-PMMA 1 enthält einen hochmolekularen Anteil von 55 %, k-ATRP 1 dagegen lediglich einen hochmolekularen Anteil von 39 %.

Für weitergehende Untersuchungen wurde die Probe k-ATRP 1 durch halbpräparative SEC aufgetrennt; die Chromatogramme der Fraktionen (1) und (2) in Abb. 4.22 zeigen deutlich, dass (2) sowohl Kammcopolymere als auch homopolymeres PnBMA enthält.

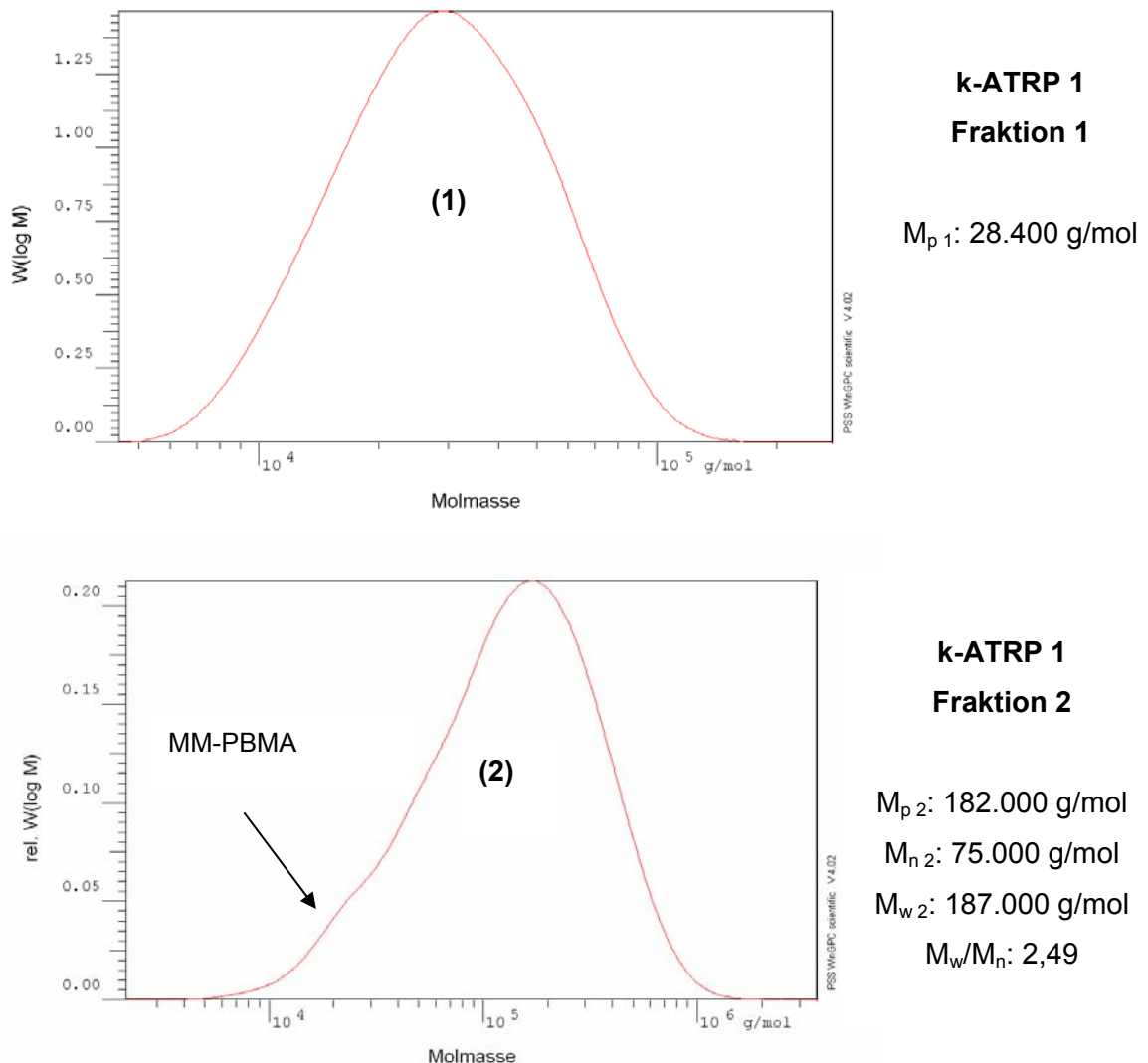


Abb. 4.22. Molmassenverteilung der durch SEC isolierten Fraktionen (1) und (2) von k-ATRP 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Mit den hier angewandten Trennmethoden ist es zwar möglich, unumgesetzte Makromonomere vollständig aus dem Reaktionsprodukt abzutrennen, eine Trennung von Kammprodukt und homopolymeren Rückgratpolymerem ist aber trotz Variation der chromatographischen Bedingungen nicht möglich.

4.2.2 LC-CC

Die chemische Uneinheitlichkeit von k-ATRP 1 wurde mit LC-CC am kritischen Punkt von PMMA untersucht. Als Eluent diente ein Lösungsmittelgemisch aus 74,2 Vol.-% MEK und 25,8 Vol.-% Cyclohexan (cHx); bei dieser Zusammensetzung des Eluenten wird PMMA unabhängig von seiner Molmasse eluiert; PnBMA wird dagegen aufgrund seiner geringeren Polarität im SEC-Modus eluiert. Demzufolge verhält sich das PMMA-Rückgrat chromatographisch unsichtbar, und die Trennung der Kammcopolymeren erfolgt entsprechend der Anzahl und Länge der Seitenketten, unabhängig von der Länge des PMMA-Rückgrats.

Das LC-CC-Chromatogramm der Probe k-ATRP 1 ist in Abb. 4.23 dargestellt. Als Eluent wurde ein Lösungsmittelgemisch aus 74,2 Vol.-% MEK und 25,8 Vol.-% cHx verwendet, als Detektor diente ein Viskositätsdetektor, sodass eine quantitative Auswertung nicht möglich war.

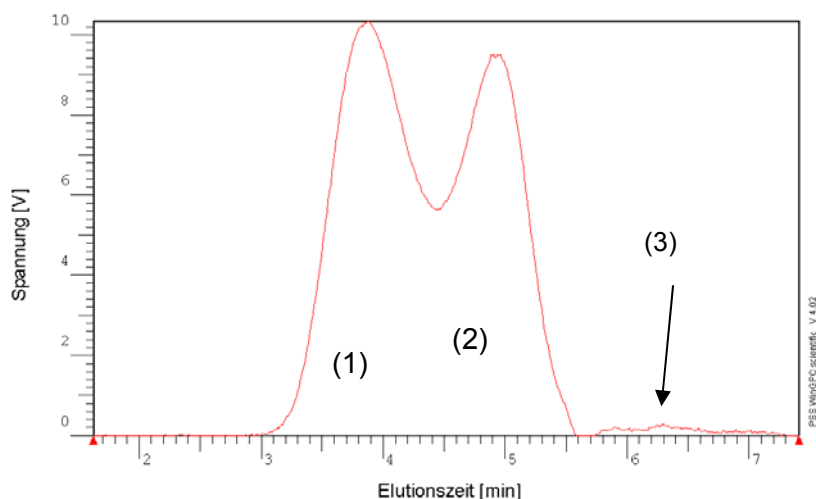


Abb. 4.23. LC-CC-Chromatogramm für k-ATRP 1 am kritischen Punkt für PMMA; stationäre Phase Knauer Si 300-10 und Si 1000-10, jeweils 250x4 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx 74,2 / 25,8 (v / v); Flussrate: 0,8 ml/min; Detektion: Viskosimeter.

Abb. 4.23 zeigt neben der bimodalen Verteilung einen weiteren kleinen Peak (3) bei einem Elutionsvolumen von ~ 6,3 ml; unter den hier angewandten chromatographischen Bedingungen wird bei diesem Elutionsvolumen PMMA von der stationären Phase eluiert.

Demzufolge ist kann diese Fraktion dem PMMA zugeordnet werden, das durch Homopolymerisation von MMA ohne Einbau von Makromonomeren erhalten wurde; die Probe k-ATRP 1 enthält somit fast ausschließlich unumgesetztes Makromonomeres und Kammcopolymeres k-ATRP 1. Für die Fraktionen (1) und (2) erfolgt die Auftrennung nach der Molmasse der PnBMA-Ketten; folglich lässt sich der Elutionspeak (2) dem Makromonomeren MM-PnBMA_{27.600} zuordnen, Elutionspeak (1) entspricht dagegen dem Kammcopolymeren. Der relative Anteil der verschiedenen Fraktionen lässt sich über die Peakflächen der mit dem RI-Detektor aufgenommenen Elugramm abschätzen.

Tab. 4.7. Berechnete Anteile der Kammcopolymeren und der Makromonomeren für k-ATRP 1.

Probe	Kammcopolymeres	MM	PMMA
k-ATRP 1	~ 36 %	~ 62 %	~ 1-2 %

Wegen der sehr geringen Menge an PMMA kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass bei der Copolymerisation von MMA mit MM-PnBMA nur zu einem sehr geringen Anteil Homopolymerisation von PMMA stattfindet; das erhaltene Reaktionsprodukt besteht fast ausschließlich aus Kammcopolymeren und unumgesetzten Makromonomeren. Dieses Ergebnis der kritischen Chromatographie stimmt auch mit dem der Größenausschlusschromatographie überein.

Zur weiteren Charakterisierung wurde k-ATRP 1 durch halbpräparative Fraktionierung in Fraktionen in Substanzmengen aufgetrennt, die eine Bestimmung der Molmassenverteilung gestatten. In Abb. 4.24 sind die Verteilungen der Fraktionen (1) und (2) für k-ATRP 1 dargestellt.

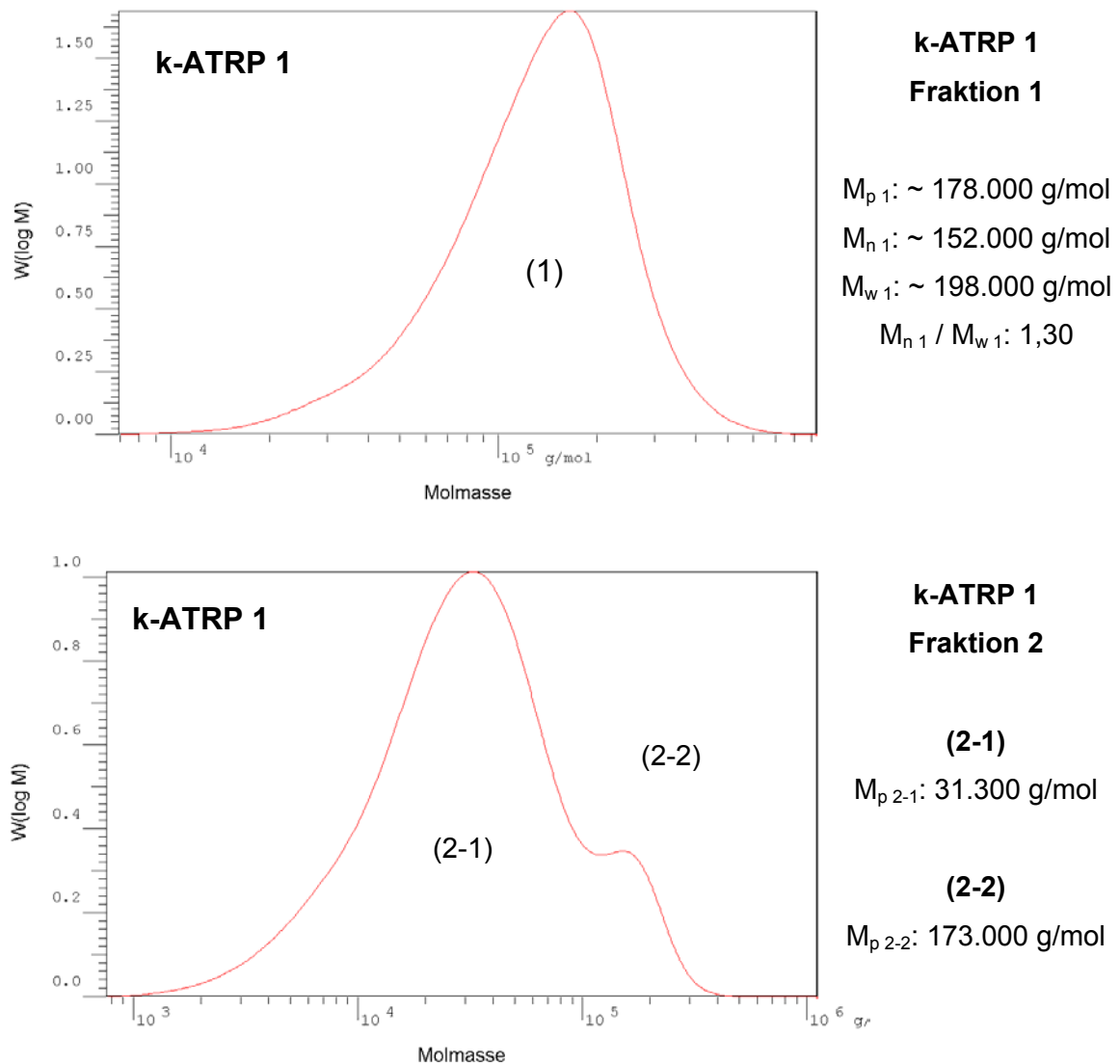


Abb. 4.24. Molmassenverteilung der durch LC-CC am kritischen Punkt für PMMA isolierten Fraktionen von k-ATRP 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Die Molmassenverteilung des präparativ abgetrennten Kammcopolymeren (1) zeigt eine unimodale Verteilung; das Abtrennen des Kammcopolymeren vom niedermolekularen Bereich des Makromonomeren ist demzufolge möglich. Da die Fraktionierung des Kammcopolymeren in sehr engen Schritten durchgeführt wurde, fiel die Fraktionierung des Makromonomeren aufgrund der nicht basisliniengetrennten Peaks (1) und (2) entsprechend breit aus. Der höhermolekulare Bereich in Fraktion (2) ist dem Kammcopolymeren zuzuordnen, der niedermolekulare dagegen dem Makromonomeren MM-PnBMA.

Neben rein isokratischen Elutionsmethoden, bei denen die Zusammensetzung des Eluenten während der gesamten chromatographischen Trennung konstant gehalten wird, bietet sich auch hier die Gradientenelution als weitere Methode zur selektive Auftrennung des Rohprodukts von k-ATRP 1 an, wobei die Zusammensetzung des Eluenten während des chromatographischen Laufs kontinuierlich verändert wird und so die Lösekraft des Eluenten dem Löslichkeitsverhalten der Komponenten individuell angepasst wird.

4.2.3 Gradienten-HPLC und Analyse der Fraktionen

Da die durch ATRP hergestellte Kammcopolymeren eine engere Molmassenverteilung aufweisen als Produkte aus der "konventionellen" radikalischen Polymerisation, gelingt es bei k-ATRP 1 durch LC-CC, Kammcopolymere und Makromonomere aufzutrennen. Da es jedoch bei k-PMMA 2 und k-PMMA 1 durch Gradienten-HPLC möglich war, die Proben in mehr als nur zwei Fraktionen zu trennen, wurde auch bei k-ATRP 1 eine entsprechende Fraktionierung vorgenommen. Abb. 4.25 zeigt die Gradienten-HPLC von k-ATRP 1; zum Vergleich der Elutionsvolumina wurde ein PMMA-Eichstandard zugefügt, der bei ~ 80 ml von der stationären Phase eluiert wird.

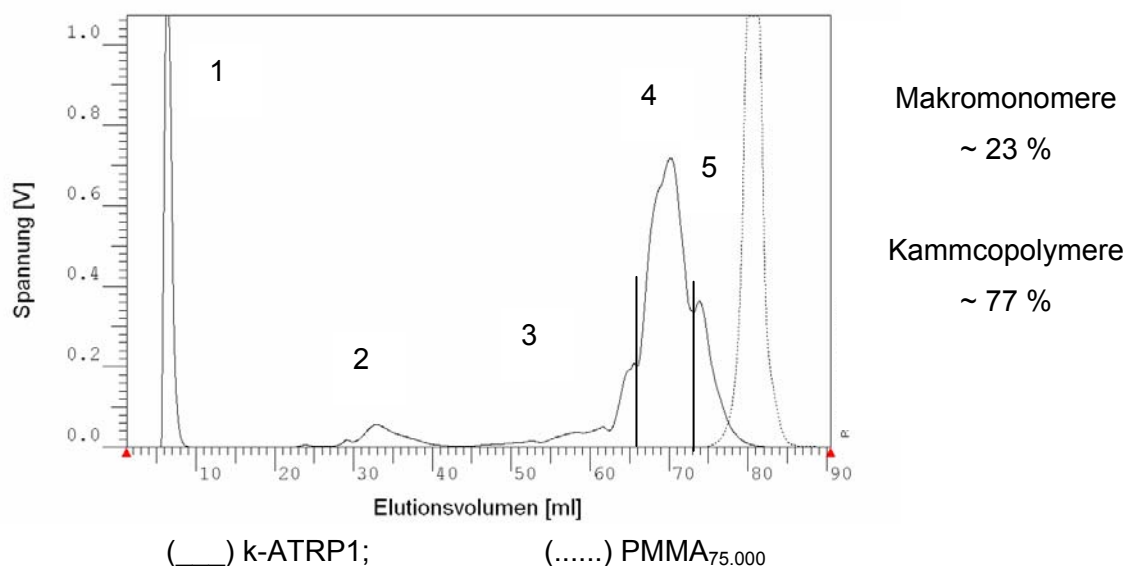


Abb. 4.25. Gradiententrennung von k-ATRP 1; stationäre Phase: Knauer Si 300-10 und Si 1000-10, 250x4,6 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx, 0 / 100, 5 min bei 0 / 100, 60 min linear auf 60 / 40 MEK / cHx, 60 min auf 100 / 0 MEK / cHx, 30 min bei 100 / 0; Flussrate: 0,8 ml/min.

Infolge der zunehmenden Polarität des Lösungsmittels während des chromatographischen Laufs (MEK / cHx 0 / 100 → 100 / 0) wurden bei der Gradienten-HPLC die Komponenten des

Kammcopolymeren k-ATRP 1 mit steigender Polarität von der chromatographischen Säule eluiert.

In Abb. 4.25 sind fünf Fraktionen zu erkennen, wobei es sich bei (1) und (2) um PnBMA-Makromonomere handelt. (3) entspricht der Fraktion, die den höchsten Anteil an eingebautem MM-PnBMA enthält, bei (5) um die, die den höchsten PMMA-Anteil besitzt. Da der zugefügte PMMA-Eichstandard mit ähnlichem Molekulargewicht zeitlich verzögert eluiert wird, ist nicht davon auszugehen, dass es sich bei (5) ausschließlich um PMMA handelt, sondern um ein Kammprodukt mit einem geringen Anteil an PnBMA.

Die Flächenverhältnisse liefern einen Makromonomeranteil von lediglich 23%; dies stimmt weder mit den Ergebnissen der SEC noch mit denen der LC-CC überein. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass mit der SEC und LC-CC niedermolekulare Bestandteile, die sowohl aus Makromonomeren als auch aus niedermolekularen Kammstrukturen stammen, getrennt werden. In der Gradienten-HPLC werden dagegen niedermolekulare Kammstrukturen und Makromonomere, da sie eine chemisch unterschiedliche Struktur aufweisen, zeitlich unterschiedlich eluiert; eine Unterscheidung ist demzufolge möglich.

4.2.3.1 ^1H -NMR

Die Bruttozusammensetzung der einzelnen Fraktionen von k-ATRP 1 konnte anhand der Flächenverhältnisse der Protonensignale $-\text{OCH}_3$ und $-\text{OCH}_2\text{-R}$ ermittelt werden. In Abb. 4.26 sind die ^1H -NMR Spektren der Fraktionen (3) bis (5) dargestellt; auf die Untersuchung der Fraktionen (1) und (2) wurde verzichtet, da bereits durch die Größenausschlusschromatographie bekannt war, dass es sich hierbei um unumgesetzte Makromonomere handelt. Das Multipllett bei $\delta = 3,8$ ppm ist auf Verunreinigungen des deuterierten Lösungsmittels CDCl_3 zurückzuführen.

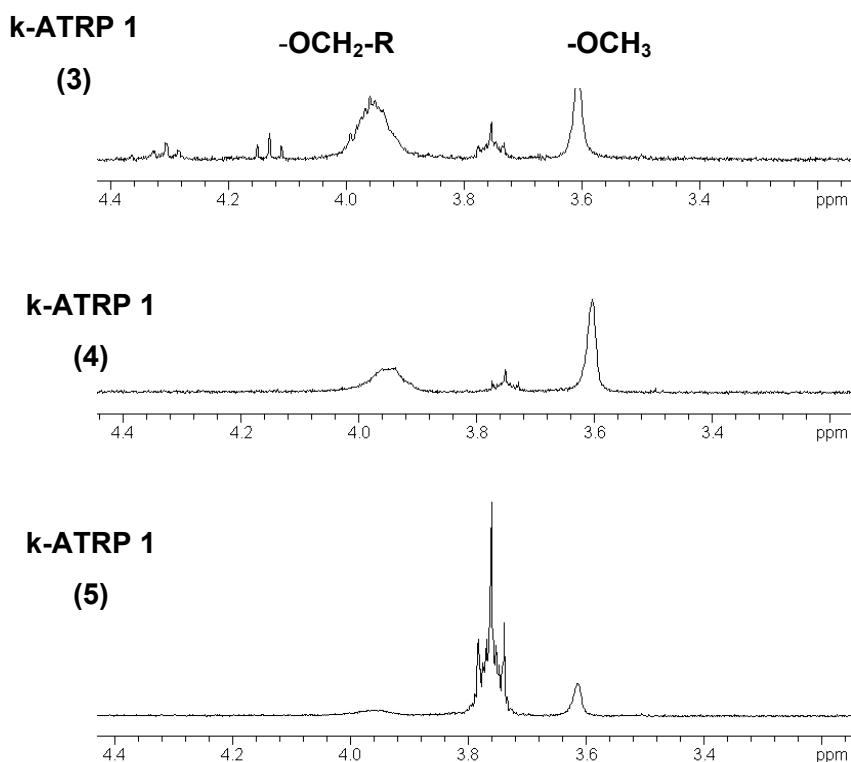


Abb. 4.26. ^1H -NMR-Spektren der Fraktionen (3) bis (5) des Kammcopolymeren k-ATRP 1;
Spektrometer: Bruker ARX 300; Lösungsmittel CDCl_3 .

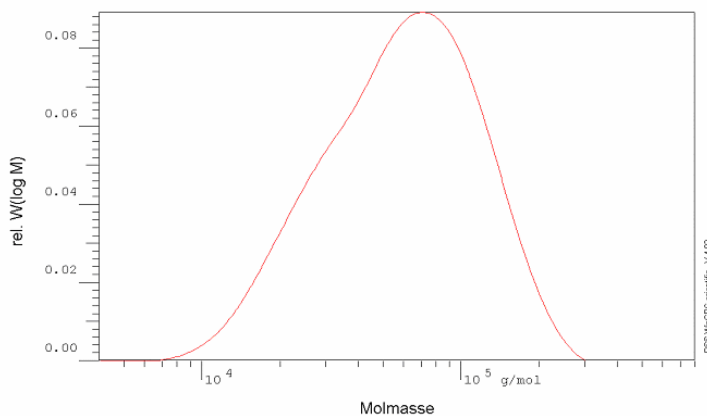
Bei den Fraktionen (3), (4) und (5) sind jeweils die beiden Peaks für $-\text{OCH}_3$ und $-\text{OCH}_2\text{-R}$ zu erkennen; folglich handelt es sich um die gewünschten Kammcopolymerstrukturen. Da die Peakintensität von $-\text{OCH}_2\text{-R}$ in Bezug auf $-\text{OCH}_3$ im Verlauf der chromatographischen Trennung stetig abnimmt, handelt es sich bei (3) um diejenige Fraktion, die den höchsten Anteil an MM-PnBMA im Copolymeren aufweist; (4) und im besonderen (5) enthalten dagegen geringere Anteile an MM-PnBMA. In Tab. 4.8 sind die durch ^1H -NMR bestimmten Bruttozusammensetzungen zusammengestellt.

Tab. 4.8. Durch ^1H -NMR Spektroskopie bestimmte Anteile an Makromonomerbau-
steinen in den Fraktionen (3) bis (5) des Kammcopolymeren k-ATRP 1.

	MM [mol-%]
Fraktion (3)	1,45
Fraktion (4)	0,70
Fraktion (5)	0,55

4.2.3.2 SEC

Die Fraktionen der gradientenchromatographischen Trennung können hinsichtlich ihrer Molmassenverteilung durch SEC charakterisiert werden; in Abb. 4.27 sind die Molmassenverteilungen der Fraktionen (3) bis (5) dargestellt.



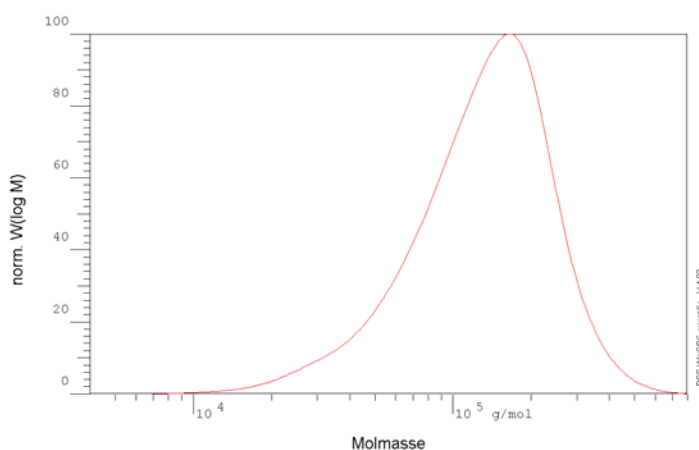
k-ATRP 1 Fraktion (3)

M_{p-3} : 75.400 g/mol

M_{n-3} : 45.300 g/mol

M_{w-3} : 71.300 g/mol

M_{w-3} / M_{n-3} : 1,57



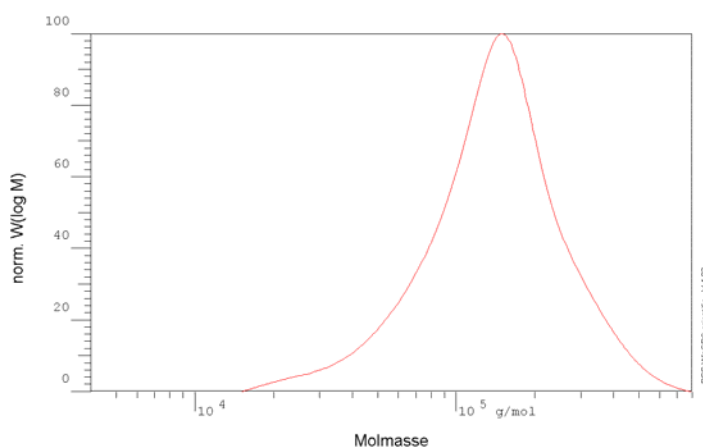
k-ATRP 1 Fraktion (4)

M_{p-4} : 151.000 g/mol

M_{n-4} : 101.000 g/mol

M_{w-4} : 154.000 g/mol

M_{p-4} / M_{n-4} : 1,49



k-ATRP 1 Fraktion (5)

M_{p-5} : 182.000 g/mol

M_{n-5} : 102.000 g/mol

M_{w-5} : 162.000 g/mol

M_{p-5} / M_{n-5} : 1,59

Abb. 4.27. Molmassenverteilungen der Fraktion (3) bis (5) von k-ATRP 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min, Detektion: RI.

Wie bereits bekannt, handelt es sich bei (1) und (2) um Reste von unumgesetztem MM-PnBMA. Die Fraktion (3) weist im Gegensatz zu den Fraktionen (1) und (2) eine schwach ausgeprägte bimodale Molmassenverteilung auf. Eine Zuordnung der Molmassen zu den entsprechenden Produkten wäre sehr schwierig, wobei das höhermolekulare Produkt zweifelsfrei das Kammcopolymeres ist. Die Zuordnung des niedermolekularen Produkts (s. Fraktion 3, Pfeil) ist zudem kaum möglich; aufgrund der Molmasse könnte es sich hierbei um MM-PnBMA handeln. Da die Gradienten-HPLC jedoch nach der chemischen Zusammensetzung trennt, ist nicht davon auszugehen, dass es sich bei dem niedermolekularen Teil tatsächlich um MM-PnBMA handelt, da sich die Elutionsvolumina von (1) bzw. von (2) und von (3) erheblich unterscheiden. Folglich muss es sich bei dem niedermolekularen Bestandteil von (3) um ein niedermolekulares Kammcopolymeres handeln. Für (4) und (5) wird jeweils eine unimodale Molmassenverteilung erhalten.

In Tab. 4.9 sind die Ergebnisse von Gradienten-HPLC, ^1H -NMR und SEC zusammengefasst.

Tab. 4.9. Charakterisierung der Fraktionen von k-ATRP 1

Methode		
Gradienten-HPLC		(1) +(2): ~ 23 % (3) – (5): ~ 77 %
^1H -NMR	Fraktion (3)	1,45 mol-% MM-PnBMA
	Fraktion (4)	0,70 mol-% MM-PnBMA
	Fraktion (5)	0,55 mol-% MM-PnBMA
SEC	Fraktion (3)	$M_n(3)$: 75.400 g/mol $M_w(3)$: 74.300 g/mol $M_p(3)$: 71.300 g/mol
	Fraktion (4)	$M_n(4)$: 151.000 g/mol $M_w(4)$: 101.000 g/mol $M_p(4)$: 154.000 g/mol
	Fraktion (5)	$M_n(5)$: 182.000 g/mol $M_w(5)$: 102.000 g/mol $M_p(5)$: 162.000 g/mol

Anhand der Molmassen und der quantitativen Analyse der einzelnen Fraktionen durch NMR ist es nunmehr möglich, die Anzahl an Seitenketten und die die Anzahl der Wiederholungs-

einheiten im Polymerrückgrat zu berechnen; weiter lässt sich mit diesen Daten die Anzahl der Seitenketten, normiert auf eine Rückgratkettenlänge mit 1.000 MMA-Einheiten, erhalten. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.10 zusammengefasst.

Tab. 4.10. Anzahl der Seitenketten und berechnete Molmasse des Rückgratpolymeren der Fraktionen von k-ATRP 1.

Fraktion	MM [mol-%]	Mw [g/mol]	Anzahl Seitenketten	Mw Rückgrat [g/mol]	Anzahl Seitenketten*
(3)	1,45	74.300	2,2	14.600	14,7
(4)	0,70	101.000	2,4	34.300	7,0
(5)	0,55	102.000	2,2	40.400	5,5

* normiert auf eine Rückgratlänge mit 1.000 MMA-Einheiten

4.3 Charakterisierung von PnBMA_{75.000}-g-PMMA_{30.100}

Neben Kammcopolymeren mit PMMA-Rückgratkette und PnBMA-Seitenketten wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Kammcopolymere aus PnBMA-Rückgratkette und PMMA-Seitenketten untersucht. Als repräsentatives Beispiel für solche Kammcopolymere des Typs PnBMA-g-PMMA, hergestellt durch "konventionelle" radikalische Polymerisation, wurde PnBMA_{75.000}-g-PMMA_{30.100} (0,5) ausgewählt, wobei dafür die Abkürzungen k-PBMA 1 verwendet wird. Unter Zuhilfenahme von SEC, LC-CC und Gradienten-HPLC wurde das Kammcopolymere charakterisiert und in seine Einzelbestandteile aufgetrennt. Durch Analyse der erhaltenen Fraktionen mit chromatographischen und spektroskopischen Methoden war eine genaue Charakterisierung möglich.

4.3.1 SEC

Für Informationen über die Molmassen der hergestellten Kammpolymeren wurde die SEC eingesetzt, wobei für die Trennung eine Kombination von SEC-Säulen unterschiedlicher mittlerer Porengröße ausgewählt wurde, die über den zu untersuchenden Molmassenbereich eine hohe Auflösung und ein lineares Trennverhalten aufweist. Als Eluent wurde THF verwendet, als Detektor diente ein Brechungsindex-Detektor; die Kalibrierung erfolgte mit engverteilten PMMA-Eichstandards. Die so erhaltene Molmassenverteilung ist in Abb. 4.28 dargestellt.

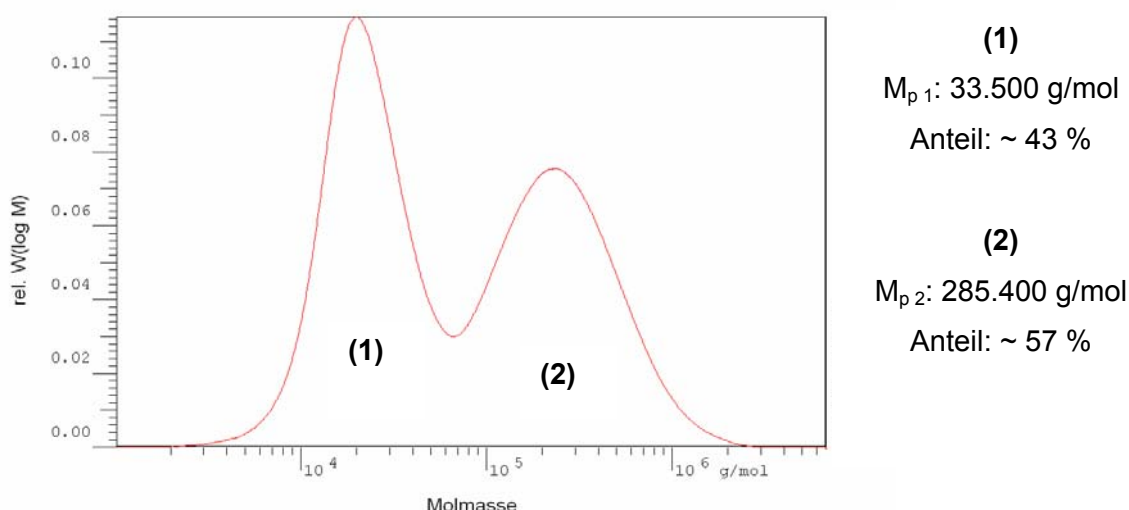


Abb. 4.28. Molmassenverteilung von k-PBMA 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Es wird hierbei eine bimodale Verteilung erhalten; eine Abschätzung über die relativen Peakflächen liefert für Fraktion (1) 43% und für Fraktion (2) 57%; die Molmassen im Peakmaximum (M_p) betragen für (1) ~ 34.000 g/mol und für (2) ~ 286.000 g/mol. Fraktion (1) ist somit dem unumgesetzten Makromonomeren MM-PMMA_{30.100} zuzuordnen.

Ausgehend von der Annahme, dass das homopolymere Rückgratpolymere unter analogen Polymerisationsbedingungen eine Molmasse von ~ 75.000 g/mol besitzen müsste, ist nicht zu erwarten, dass das Kammcopolymere von dem homopolymeren PnBMA durch SEC abgetrennt werden kann. Daher sind weitere Trennschritte erforderlich.

Für weiterführende Analysen wurden k-PBMA 1 mit halbpräparativer SEC fraktioniert. Die Chromatogramme der Fraktionen in Abb. 4.29 zeigen, dass weder Fraktion (1) noch Fraktion (2) einheitlich ist; sowohl Fraktion (1) und Fraktion (2) zeigen eine bimodale Molmassenverteilung, wobei Fraktion (1) einen geringen Anteil im hochmolekularem Molmassenbereich und Fraktion (2) einen Anteil im niedermolekularen Bereich besitzt.

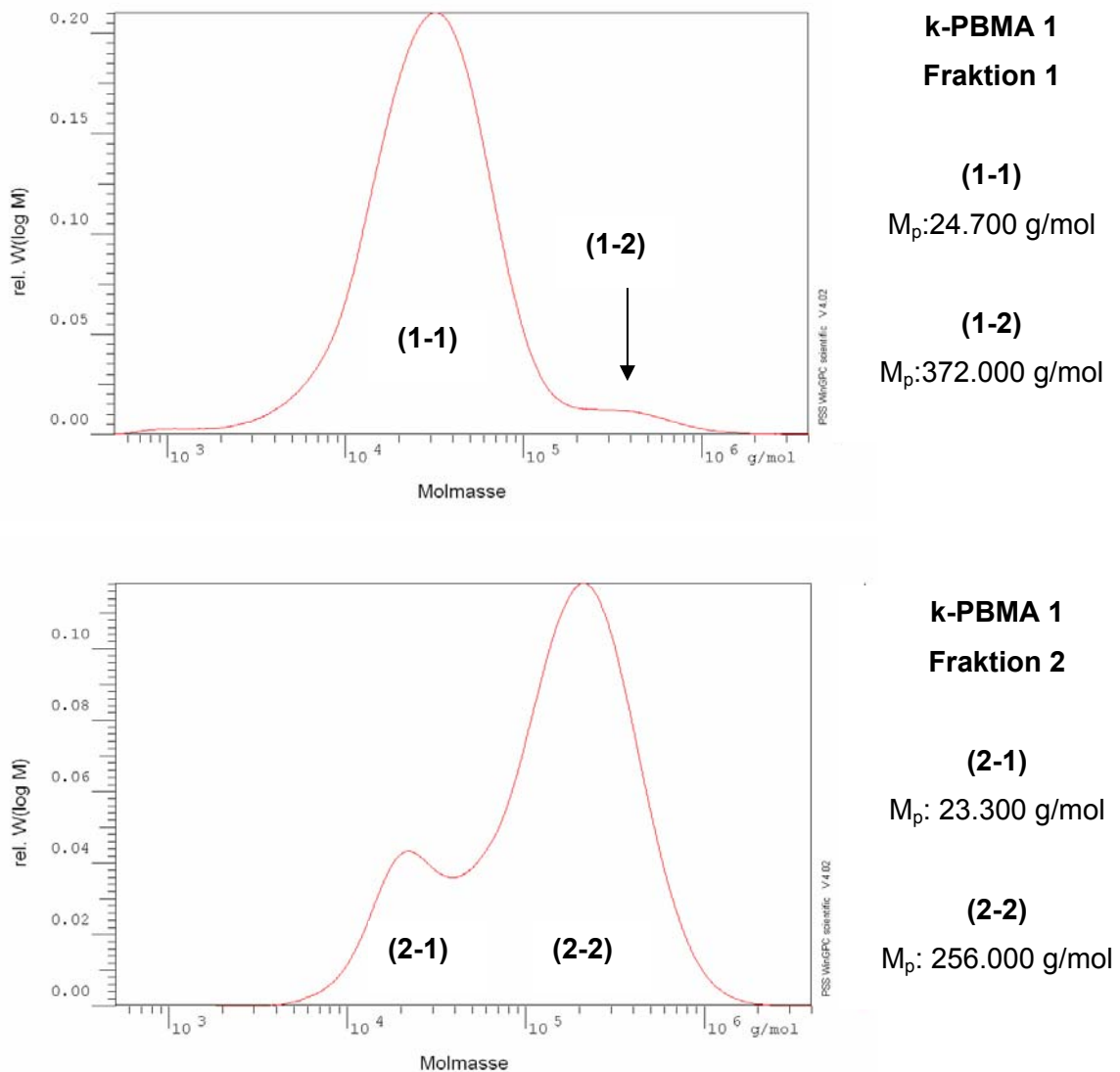


Abb. 4.29. Molmassenverteilung der durch SEC isolierten Fraktionen (1) und (2) von k-PBMA 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Neben dem unumgesetzten Makromonomeren als Hauptprodukt enthält Fraktion (1) ein weiteres Produkt mit einem Peakmaximum bei etwa 372.000 g/mol; hierbei muss es sich um das gewünschte Kammcopolymer handeln. Zudem ist nicht auszuschließen, dass (1-1) auch homopolymeres PnBMA enthält, da die Molmassenverteilungen des Makromonomeren und des homopolymeren PnBMA sich in Teilbereichen überlagern dürften. Auch bei Fraktion (2) handelt es sich nicht um ein einheitliches Produkt; die Fraktion (2-1) besitzt ein Peakmaximum von 23.000 g/mol und ist daher dem Makromonomeren zuzuordnen. Fraktion (2-2)

mit einer peakmittleren Molmasse von ~ 256.000 g/mol stammt somit vom Kammcopolymeren. Eine weitergehende und genauere Charakterisierung ist mittels SEC nicht möglich.

4.3.2 LC-CC

Als weitere Methode zur Charakterisierung und selektiven Auftrennung des Kammcopolymeren k-PBMA 1 bietet sich die Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption von PnBMA an.

Am kritischen Punkt von PnBMA erfolgt die Trennung der Kammcopolymeren des Typs PnBMA-g-PMMA nach der Anzahl und Länge der PMMA-Seitenketten, unabhängig von der Länge des PnBMA-Rückgrats. Da alle eingebauten Seitenketten im statistischen Mittel gleich lang sind, erfolgt die chromatographische Trennung ausschließlich nach der Anzahl an PMMA-Seitenketten im Copolymeren.

Das LC-CC-Chromatogramm der Proben k-PBMA 1 ist in Abb. 4.30 dargestellt. Der kritische Punkt wurde mit eng molmassenverteilten PnBMA-Kalibriersubstanzen bestimmt. Als Eluent zur chromatographischen Trennung wurde ein Lösungsmittelgemisch aus 53,1 Vol.-% THF und 46,90 Vol.-% Acetonitril verwendet; als Trennsäulen dienten zwei C_{18} -modifizierte Silica-Trennsäulen mit unterschiedlicher Polarität (300Å und 1000Å). Bei dieser Zusammensetzung des Eluenten wird PnBMA unabhängig von seiner Molmasse eluiert, PMMA dagegen im SEC-Modus, d.h. mit fallender Molmasse.

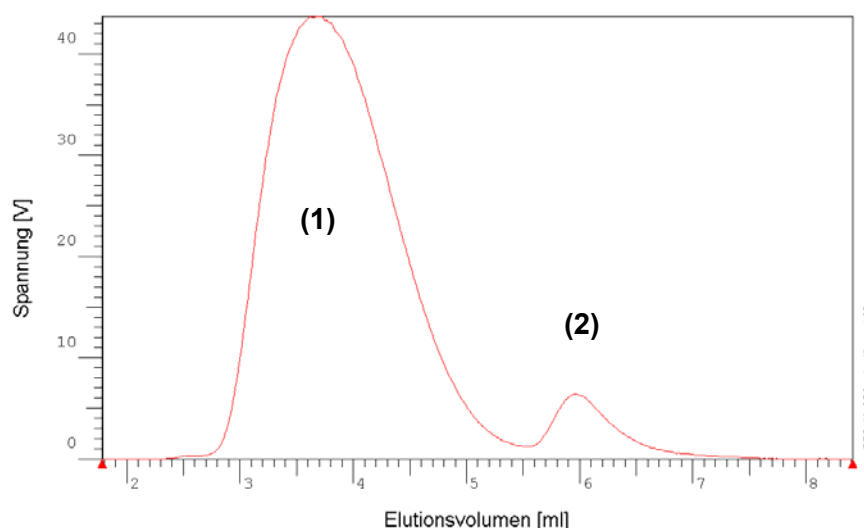


Abb. 4.30. LC-CC-Chromatogramm von k-PBMA 1 am kritischen Punkt für PnBMA; stationäre Phase: M&N Si 300-5- C_{18} und Si 1000-7- C_{18} , jeweils 250x4 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx 74,2 / 25,8 (v / v); Flussrate: 0,8 ml/min; Detektion: Viskosimeter.

Das LC-CC-Chromatogramm zeigt eine ausgeprägte bimodale Elutionskurve mit jeweils einem Peakmaximum bei ~ 4 und bei ~ 6 ml. Unter den hier gewählten chromatographischen Bedingungen wird PnBMA bei einem Volumen von ~ 6 ml von der stationären Phase eluiert; Fraktion (2) ist somit PnBMA zuzuordnen. Da die PMMA-Seitenketten und das Kammcopolymer k-PBMA 1 aufgrund ihrer geringeren Polarität auf einer C_{18} -modifizierten Trennphase im SEC-Modus eluiert werden, ist Fraktion (1) diesen beiden Produkten zuzuordnen. Eine Trennung des unumgesetzten Makromonomeren MM-PMMA und des Kammcopolymeren erfolgt hier ausschließlich aufgrund des Größenausschlusseffekts des PMMA-Anteils, wobei eine Auftrennung von Kammprodukt und MM-PMMA auch bei Variation der chromatographischen Bedingungen nicht möglich war. Der relative Anteil der Fraktionen (1) und (2) lässt sich anhand der Peakflächen mit einem substanzunabhängigen RI-Detektor abschätzen; der Anteil für Kammcopolymere und Makromonomeres (Fraktion 1) beträgt $\sim 92\%$, der für PnBMA (Fraktion 2) dagegen nur $\sim 8\%$.

Zur weitergehenden Charakterisierung wurden die vorliegenden Proben durch halbpräparative LC-CC-Fraktionierung in ausreichende Substanzmengen aufgetrennt und mit der SEC untersucht; Abb. 4.31 zeigt die Molmassenverteilungen der Fraktionen (1) und (2) von k-PBMA 1.

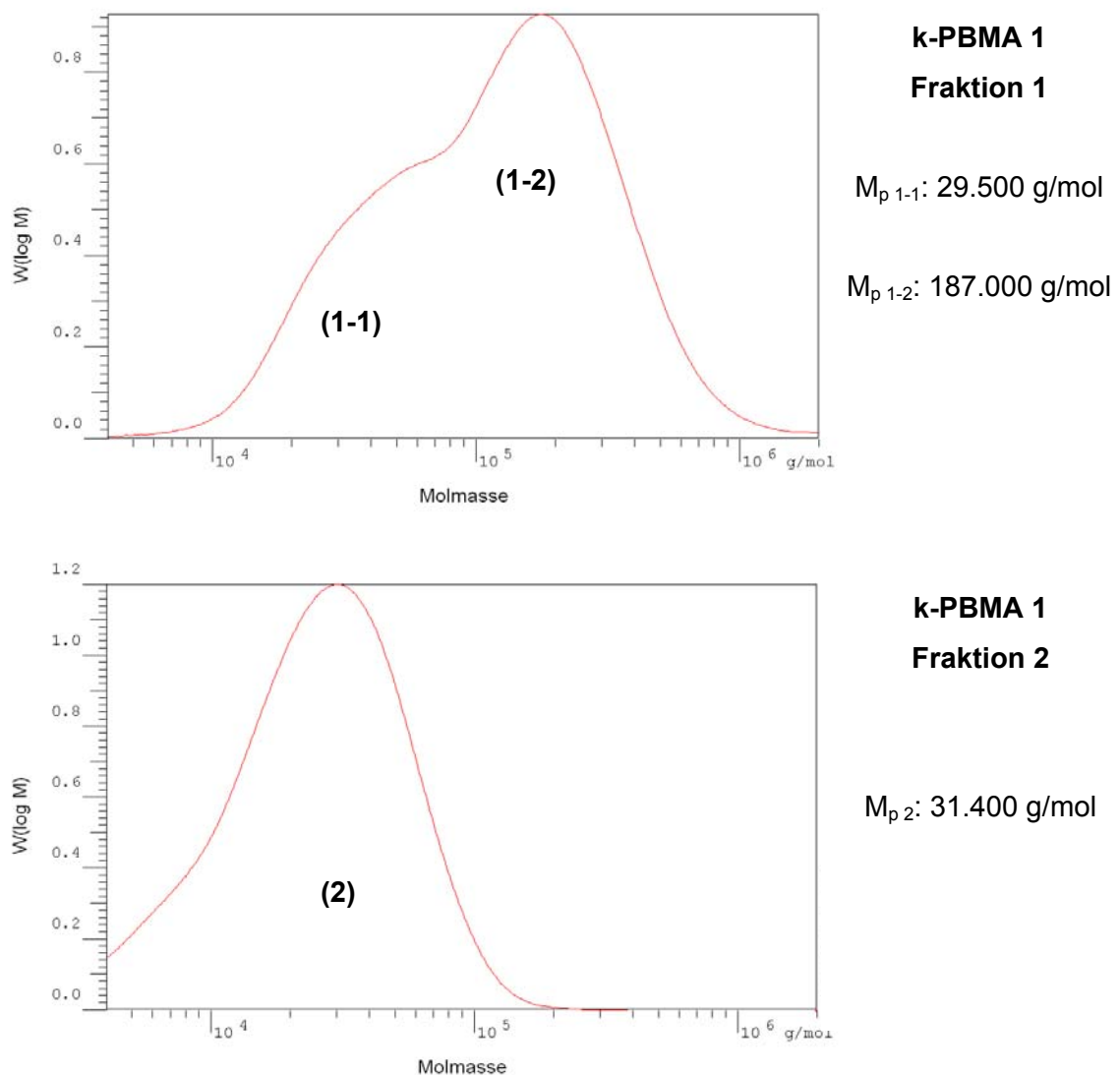


Abb. 4.31. Molmassenverteilungen der durch kritische Chromatographie isolierten Fraktionen von k-PBMA 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Die präparativ abgetrennte Fraktion (1) zeigt eine bimodale Verteilung, deren niedermolekulare Bestandteile mit einem Peakmaximum ~ 30.000 g/mol dem Makromonomeren und deren höhermolekulare Bestandteile dem Kammcopolymerem zuzuordnen sind. Bei Fraktion (2) handelt es um Reste des unumgesetzten Makromonomeren MM-PMMA. Wie deutlich ersichtlich ist, ist auch die Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption nicht in der Lage, die Einzelbestandteile von k-PBMA 1 chromatographisch aufzutrennen.

4.3.3 Gradienten-HPLC und Analyse der Fraktionen

Als weitere chromatographische Methode, das Kammrohprodukt k-PBMA 1 aufzutrennen, wurde die Gradienten-HPLC eingesetzt. In Abb. 4.32 ist die gradientenchromatographische

Trennung von k-PBMA 1 zu sehen; unter den hier angewandten Bedingungen erlaubt die Gradienten-HPLC eine deutlich bessere Auftrennung als die LC-CC. Zum Vergleich der Elutionsvolumina wurde der Probe das Makromonomere MM-PMMA_{30.100} zugefügt, das als letzter Peak bei ~ 60 ml in Chromatogramm zu erkennen ist.

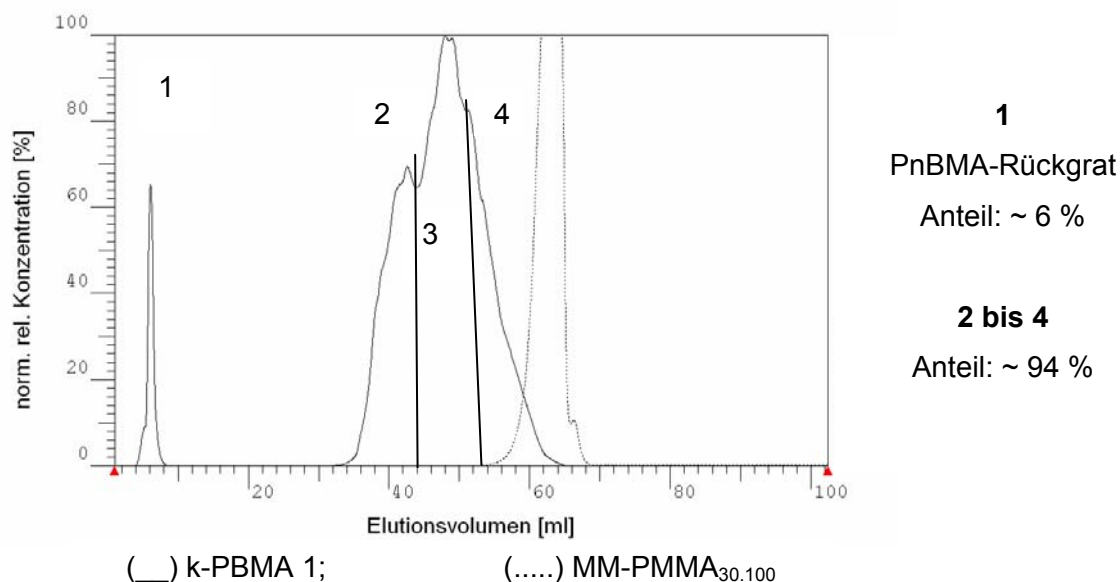


Abb. 4.32. Gradiententrennung von k-PBMA 1; stationäre Phase: Knauer Si 300-10 und Si 1000-10, 250x4,6 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx, 0 / 100, 5 min bei 0 / 100, 30 min linear auf 60 / 40 MEK / cHx, 30 min 100 / 0 MEK / cHx, 30 min bei 100 / 0 MEK / cHx; Flussrate: 0,8 ml/min.

Die Komponenten des Kammrohprodukts werden aufgrund der zunehmenden Polarität des Lösungsmittels im Verlauf der chromatographischen Trennung (MEK / cHx 0 / 100 → 100 / 0) mit steigender Polarität von der stationären Phase eluiert. Weniger polare Komponenten, d.h. solche mit einem hohen Anteil an PnBMA-Rückgratpolymerem und einem geringen Anteil an PMMA-Seitenketten, werden so vor Komponenten eluiert, die einen hohen Anteil an PMMA-Seitenketten und einen geringen Anteil an PnBMA-Seitenketten enthalten. Demzufolge besteht eine direkte Korrelation zwischen Elutionsvolumen und Anzahl an PMMA-Seitenketten im Copolymeren; das PnBMA-Rückgratpolymere wird folglich als erste Fraktion von der stationären Phase, das Makromonomere MM-PMMA_{30.100} dagegen als letzte Fraktion eluiert; das Kammcopolymeren k-PBMA 1 muss zwischen diesen beiden Grenzen liegen, wobei Kammcopolymeren mit einem geringen PMMA-Anteil vor Produkten mit einem hohen PMMA-Anteil eluiert werden. Aufgrund dieses Verhaltens ist der Peak 1 dem reinen PnBMA-Rückgratpolymeren zuzuordnen; eine entsprechend eindeutige und einfache Zuordnung ist bei den Fraktionen (2) bis (4) jedoch nicht möglich. Bei Fraktion (4) handelt es sich um diejenige Fraktion, die den höchsten Anteil an MM-PMMA_{30.100} Makromonomeren im Copoly-

meren enthält; da die Elutionskurven des Makromonomeren und von Fraktion (4) sich teilweise überlagern, ist zudem davon auszugehen, dass Fraktion (4) auch einen erheblichen Anteil an Makromonomerem enthält. Eine genauere Charakterisierung ist erst unter Zuhilfenahme von weiteren chromatographischen und / oder spektroskopischen Methoden, d.h. durch Größenausschlusschromatographie oder NMR-Spektroskopie, möglich. Anhand der Peakflächenverhältnisse kann man jedoch die Anteile an gebildetem PnBMA-Rückgratpolymeren (1) abzuschätzen; die Peakflächen (1) und (2-4) stehen im Verhältnis von 6 : 94.

4.3.3.1 ^1H -NMR

Die Bruttozusammensetzung der Fraktionen (1) bis (4) des Kammcopolymeren k-PBMA 1 kann unter Verwendung der Flächenverhältnisse der Protonensignale $-\text{OCH}_3$ und $-\text{OCH}_2\text{-R}$ berechnet werden. In Abb. 4.33 sind die ^1H -NMR Spektren der Fraktion (1) bis (4) dargestellt.

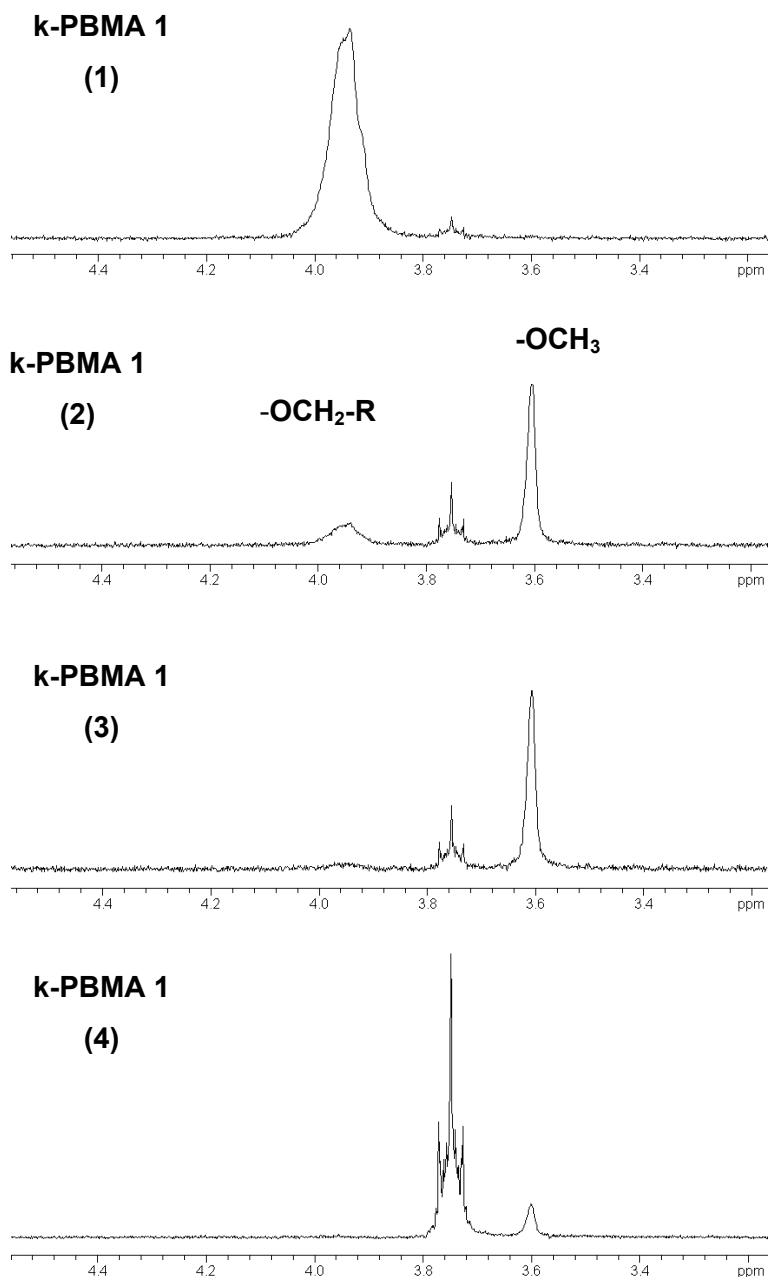


Abb. 4.33. ^1H -NMR-Spektren der Fraktionen (1) bis (4) des Kammcopolymeren k-PBMA 1; Spektrometer: Bruker ARX 300; Lösungsmittel CDCl_3 .

Das NMR-Spektrum von Fraktion (1) weist nur ein einziges Protonensignal bei $\delta \sim 3,9$ ppm ($-\text{OCH}_2\text{-R}$) auf und ist demzufolge eindeutig dem PnBMA-Homopolymeren zuzuordnen, das bei der gemeinsamen Polymerisation von nBMA mit MM-PMMA entsteht. Bei den Fraktionen (2) und (3) sind jeweils zwei unterschiedlich stark ausgeprägte Peaks bei $\delta \sim 3,9$ ppm ($-\text{OCH}_2\text{-R}$) und bei $\delta \sim 3,6$ ppm ($-\text{OCH}_3$) im NMR-Spektrum vorhanden; es handelt sich somit um Kammcopolymere des Typs PnBMA-g-PMMA. Das in allen NMR-Spektren enthaltene

Multiplett mit einer Verschiebung von $\delta \sim 3,75$ ppm ist auf Verunreinigungen des deuterierten Lösungsmittels CDCl_3 zurückzuführen.

Des weiteren fällt auf, dass bei Fraktion (3) die Peakintensität der $-\text{OCH}_2\text{-R}$ -Gruppe bei $\sim 3,9$ ppm so stark abnimmt, dass das Protonensignal der $-\text{OCH}_2\text{-R}$ Gruppe beinahe im Basisrauschen verschwindet; demzufolge enthält Fraktion (3) nur eine sehr geringe Anzahl an PnBMA-Monomerbausteinen und eine große Anzahl an PMMA-Seitenketten. Anhand der NMR-Spektroskopie ist es aber leider nicht möglich festzustellen, ob es sich bei (3) um ein Kammcopolymeres mit einer sehr großen Anzahl an PMMA-Seitenketten oder um unumgesetztes Makromonomeres handelt. Auch im NMR-Spektrum der Fraktion (4) ist nur ein einziger relevanter Peak für $-\text{OCH}_3$ ($\delta \sim 3,6$ ppm) vorhanden; nach dem NMR-Spektrum handelt es sich bei Fraktion (4) ausschließlich um unumgesetztes Makromonomeres.

Dies steht im klaren Widerspruch zur Gradienten HPLC, die eine eindeutige Unterscheidung zwischen Kammcopolymeren und MM-PMMA erlaubt. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Kernresonanzspektroskopie nicht in der Lage ist, MM-PMMA und Kammcopolymere mit sehr geringer Rückgratlänge und hohem PMMA-Anteil zu unterscheiden. Zudem besteht die Möglichkeit, dass es sich bei Fraktion (4) um das Produkt handelt, das bei der Homopolymerisation von MM-PMMA entsteht; dieses würde in der ^1H -NMR nicht von dem "monomeren" Makromonomeren MM-PMMA zu unterscheiden sein, jedoch in der Gradienten-HPLC ein unterschiedliches Elutionsverhalten zeigen.

Die Bruttozusammensetzung der jeweiligen Fraktionen lässt sich anhand der Peakverhältnisse der ^1H -NMR-Spektren für $-\text{OCH}_3$ und $-\text{OCH}_2\text{-R}$ berechnen. Eine genaue Bestimmung der Bruttozusammensetzung ist jedoch bei Fraktion (3) nur schwer und bei Fraktion (4) gar nicht möglich, da die Peaks der $-\text{OCH}_2\text{-R}$ -Gruppe klein sind; die Berechnung der Flächenverhältnisse erweist sich demzufolge als entsprechend ungenau. In Tab. 4.11 sind die aus der ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmten Anteile an Makromonomerem MM-PMMA_{30.100} dargestellt.

Tab. 4.11. Aus der ^1H -NMR Spektroskopie berechnete Anteile an Makromonomeren in den Fraktionen (2) bis (4) des Kammcopolymeren k-PBMA 1.

	MM [mol-%]
Fraktion (2)	0,77
Fraktion (3)	5,0
Fraktion (4)	100

4.3.3.2 SEC

Die Charakterisierung der durch Gradienten-HPLC getrennten Fraktionen erfolgte durch Größenausschlusschromatographie; als Eluent diente hierbei THF. Die erhaltenen Molmassenverteilungen sind in Abb. 4.34 und Abb. 4.35 dargestellt.

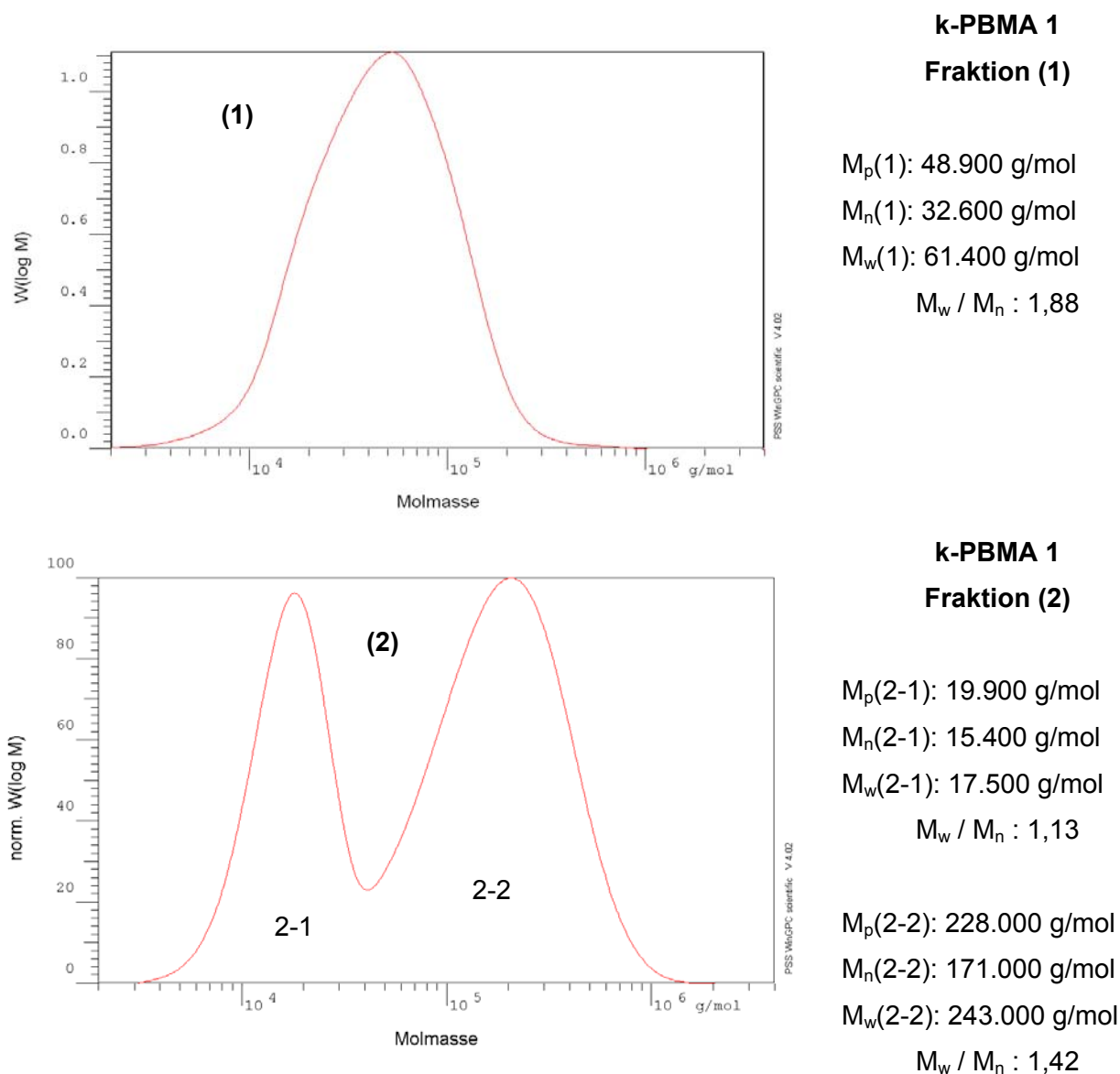
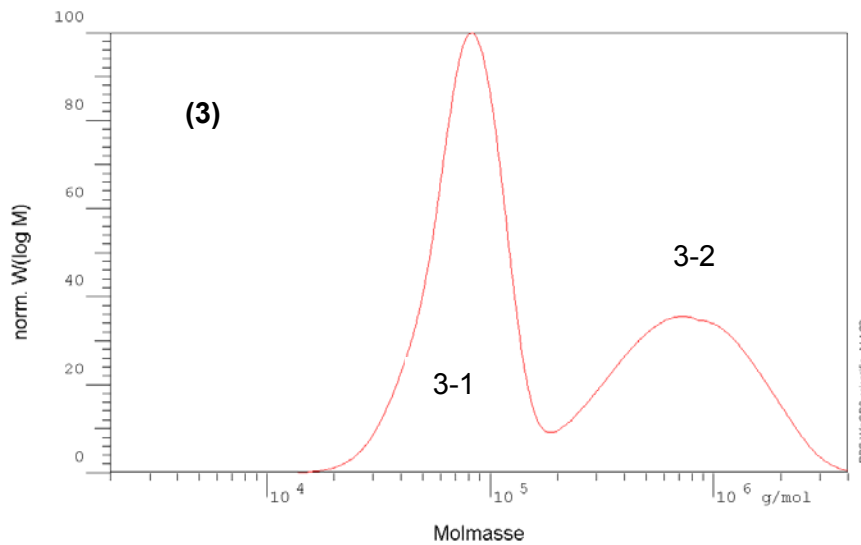


Abb. 4.34. Molmassenverteilungen der Fraktionen (1) und (2) von k-PBMA 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.



k-PBMA 1
Fraktion (3)

$M_p(3-1)$: 82.100 g/mol

$M_n(3-1)$: 70.900 g/mol

$M_w(3-1)$: 85.100 g/mol

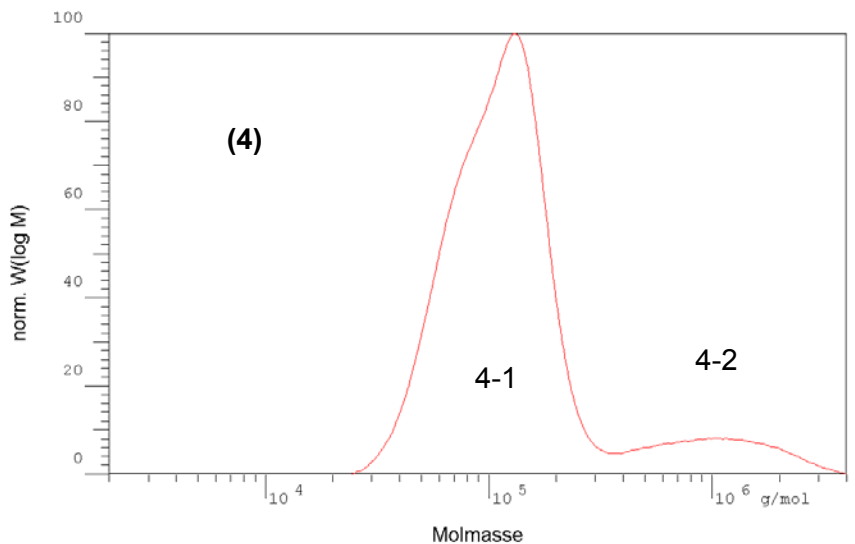
M_w / M_n : 1,20

$M_p(3-2)$: 886.000 g/mol

$M_n(3-2)$: 687.000 g/mol

$M_w(3-2)$: 943.000 g/mol

M_w / M_n : 1,37



k-PBMA 1
Fraktion (4)

$M_p(4-1)$: 130.000 g/mol

$M_n(4-1)$: 92.600 g/mol

$M_w(4-1)$: 112.000 g/mol

M_w / M_n : 1,21

$M_p(4-2)$: 1.091.000 g/mol

$M_n(4-2)$: 1.076.000 g/mol

$M_w(4-2)$: 1.340.000 g/mol

M_w / M_n : 1,24

Abb. 4.35. Molmassenverteilungen der Fraktionen (3) und (4) von k-PBMA 1; stationäre Phase: PL Mixed C, Mixed D und Mixed E, je 300x7,8 mm i.D.; Eluent: THF; Flussrate: 1 ml/min; Detektion: RI.

Die Fraktion (1), die eindeutig dem homopolymeren PnBMA-Rückgrat zuzuordnen ist, zeigt eine unimodale Verteilung und ein Peakmaximum bei ~ 49.000 g/mol. Im Gegensatz hierzu besitzen die Fraktionen (2) bis (4) jeweils bimodale bzw. multimodale Molmassenverteilungen, wobei der höhermolekulare Peak (2-2, 3-2, 4-2) dem gewünschten Kammcopolymeren zuzuordnen ist. Es fällt auf, dass die Molmassen der Fraktionen im Lauf der chromatographischen Trennung erheblich ansteigen (M_p : 228.00 g/mol \square 1.091.000 g/mol); dies ist damit zu erklären, dass Produkte, die zu einem späteren Zeitpunkt von der stationären

Phase eluiert werden, einen größeren Anteil an PMMA-Makromonomeren im Copolymeren aufweisen und demzufolge auch eine höhere Molmasse besitzen.

Im Gegensatz hierzu ist der Peak 1 der Fraktionen (2) bis (4) nicht eindeutig einem bestimmten Produkt zuzuordnen, da die Molmassen bzw. die Molmassenverteilungen in einem erheblichen Ausmaß variieren (M_p : 19.900 g/mol bis 82.100 g/mol). Hierbei fällt auf, dass die peakmittlere Molmasse der Fraktion (4) größer ist als die der Fraktionen (2) und (3); aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass es sich beim niedermolekularen Produkt der Fraktionen (2) bis (4) nicht um unumgesetzte Makromonomere, sondern um Kammcopolymeren mit einer kleinen Anzahl an Seitenketten handelt. Bei Fraktion (4) fällt zudem auf, dass in Peak 4-1 eine bimodale Verteilung angedeutet ist; hierbei handelt es sich vermutlich um ein weiteres Kammprodukt mit einer noch geringeren Anzahl an PMMA-Seitenketten. Die Untersuchungen der einzelnen Fraktionen des Kammcopolymeren k-PBMA 1 mittels Größenausschlusschromatographie verdeutlichen, dass bei der Synthese von Kammcopolymeren aus Makromonomeren eine Vielzahl von unterschiedlichen Produkten erhalten wird; deren chromatographische Auftrennung ist durch Gradientenchromatographie nur in sehr begrenztem Umfang möglich.

Tab. 4.12. Charakterisierung der Fraktionen von k-PBMA 1

Methode	Fraktion	
Gradienten-HPLC		PnBMA: ~ 6 % MM + Kammpolymer: ~ 94 %
	Fraktion (2)	0,77 mol-% MM-PMMA
¹ H-NMR	Fraktion (3)	5,00 mol-% MM-PMMA
	Fraktion (4)	~ 100 mol-% MM-PMMA
SEC	Fraktion (1)	M _n (1): 32.6.400 g/mol M _w (1): 61.400 g/mol M _p (1): 48.900 g/mol
	Fraktion (2)	M _n (2-1): 15.400 g/mol M _w (2-1): 17.500 g/mol M _p (2-1): 19.900 g/mol
		M _n (2-2): 171.000 g/mol
		M _w (2-2): 243.000 g/mol
		M _p (2-2): 228.000 g/mol
	Fraktion (3)	M _n (3-1): 70.900 g/mol M _w (3-1): 85.100 g/mol M _p (3-1): 82.100 g/mol
		M _n (3-2): 687.00 g/mol
		M _w (3-2): 943.000 g/mol
		M _p (3-2): 886.000 g/mol
	Fraktion (4)	M _n (4-1): 92.600 g/mol M _w (4-1): 112.000 g/mol M _p (4-1): 130.000 g/mol
		M _n (4-2): 1.076.000 g/mol
		M _w (4-2): 1.340.000 g/mol
		M _p (4-2): 1.091.000 g/mol

Anhand der Molmassen und der durch NMR bestimmten Zusammensetzungen ist es nun möglich, die Anzahl der Wiederholungseinheiten im Polymerrückgrat zu ermitteln; weiter kann die Anzahl der Seitenketten normiert auf eine Rückgrat mit 1.000 MMA-Einheiten berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.13 zusammengefasst.

Tab. 4.13. Anzahl der Seitenketten und berechnete Molmasse des Rückgratpolymeren der Fraktionen von k-PBMA 1.

Fraktion	MM [mol-%]	Mw [g/mol]	Anzahl Seitenketten	Mw Rückgrat [g/mol]	Anzahl Seitenketten*
(2-2)	0,77	243.000	5,0	92.000	5,5
(3-2)	5,0	943.000	28,7	77.600	36,9

normiert auf eine Rückgratlänge mit 1.000 MMA-Einheiten

5 Untersuchung des chromatographischen Verhaltens von definierten Kammcopolymeren

Das von Guttman, Di Marzio und Douglas erarbeitete theoretische Modell zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten K_d erlaubt es, das Retentionsverhalten von Makromolekülen unterschiedlicher Architektur am kritischen Punkt der Adsorption vorherzusagen. Dieses Modell besagt für Kammcopolymere, dass unter kritischen Bedingungen für die Seitenketten der Verteilungskoeffizient bzw. das Retentionsvolumen des Polymerrückgrats abhängig von der Anzahl der Seitenketten und von deren Länge ist (s. Abschnitt 2.7). Um zu verifizieren, ob Anzahl und Länge der Seitenketten tatsächlich einen Einfluss auf das chromatographische Verhalten haben, wurden die durch Gradienten-HPLC isolierten Fraktionen sowohl unter kritischen Bedingungen für PMMA als auch unter kritischen Bedingungen für PnBMA untersucht. Die durch mehrfache Fraktionierung erhaltenen Fraktionen stellen nunmehr reine und hinreichend definierte Kammcopolymere dar.

5.1 PMMA-g-PnBMA

Die unter den kritischen Bedingungen für PMMA und PnBMA untersuchten Kammcopolymere sind nachfolgend in Tab. 5.1 zusammengefasst.

Tab. 5.1. Untersuchte Kammcopolymere des Typs PMMA-g-PnBMA (FR.= Fraktion).

Probe	HPLC-Fraktion	$M_{w-Gesamt}$ [g/mol]	$M_{w-PnBMA}$ [g/mol]	M_{w-PMMA} [g/mol]
1	PMMA _{106.000} -g-PnBMA _{16.600} (2,0) Fr. 3	297.000	240.000	57.000
2	PMMA _{106.000} -g-PnBMA _{16.600} (2,0) Fr. 4	630.000	457.000	173.000
3	PMMA _{106.000} -g-PnBMA _{16.600} (2,0) Fr. 5	501.000	240.000	261.000
4	PMMA _{106.000} -g-PnBMA _{16.600} (2,0) Fr. 6	708.000	312.000	396.000
5	PMMA _{106.000} -g-PnBMA _{16.600} (1,0) Fr. 3	290.000	176.000	114.000
6	PMMA _{56.700} -g-PnBMA _{27.600} (1,0) Fr. 3	74.300	59.700	14.600
7	PMMA _{56.700} -g-PnBMA _{27.600} (1,0) Fr. 5	102.000	61.600	40.400

5.1.1 Verhalten unter kritischen Bedingungen für PMMA

In Abb. 5.3 sind die LC-CC-Chromatogramme der Kammcopolymeren des Typs PMMA-g-PnBMA unter kritischen Bedingungen für PMMA dargestellt. Als Detektor diente hierbei stets ein Verdampfungsstreulichtdetektor (ELSD). Da das Polymerrückgrat aus PMMA besteht, während die Seitenketten PnBMA enthalten, hat unter den kritischen Bedingungen für PMMA definitionsgemäß die Molmasse des Polymerrückgrats keinen Einfluß auf das chromato-

graphische Verhalten der Kammpolymeren und die Elution erfolgt ausschließlich nach der Molmasse der PnBMA-Seitenketten. Bei den in Abb. 5.1 bis Abb. 5.3 genannten Molmassen handelt es sich jeweils um die Molmasse der PnBMA-Seitenketten, die aus den Daten der SEC und der NMR-Spektroskopie ermittelt wurde.

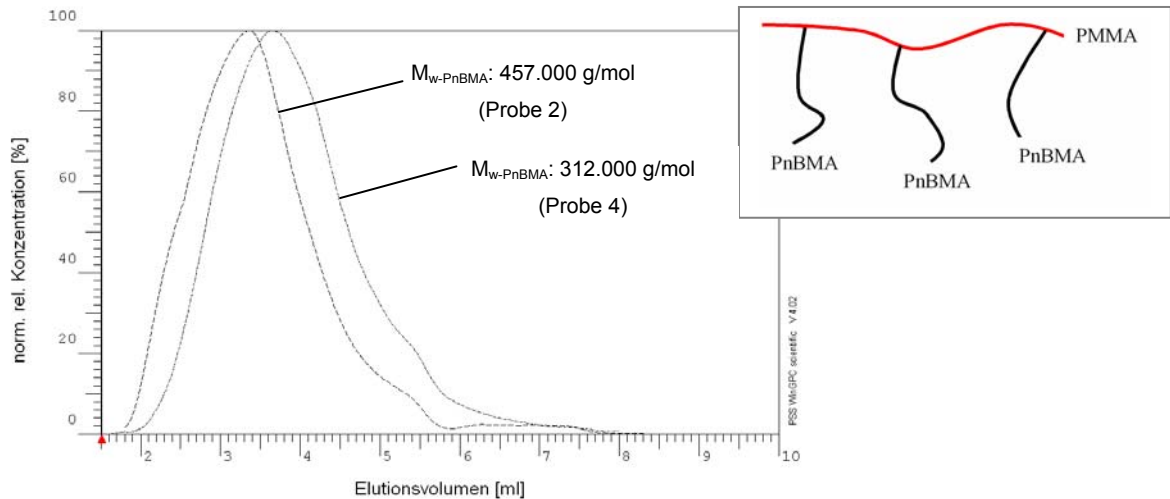


Abb. 5.1. LC-CC-Chromatogramme der Kammcopolymeren PMMA-g-PnBMA, Probe 2 und 4 am kritischen Punkt für PMMA; stationäre Phase M&N Si 300-10 und Si 1000-10, jeweils 250x4 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx 74,2 / 25,8 (v / v); Flussrate: 0,7 ml/min; Detektion: ELSD.

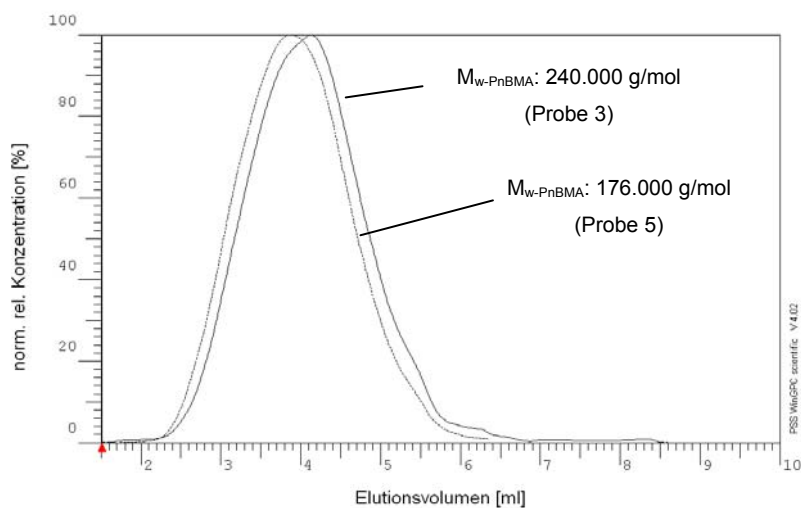


Abb. 5.2. LC-CC-Chromatogramme der Kammcopolymeren PMMA-g-PnBMA, Probe 3 und 5 am kritischen Punkt für PMMA; stationäre Phase M&N Si 300-10 und Si 1000-10, jeweils 250x4 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx 74,2 / 25,8 (v / v); Flussrate: 0,7 ml/min; Detektion: ELSD.

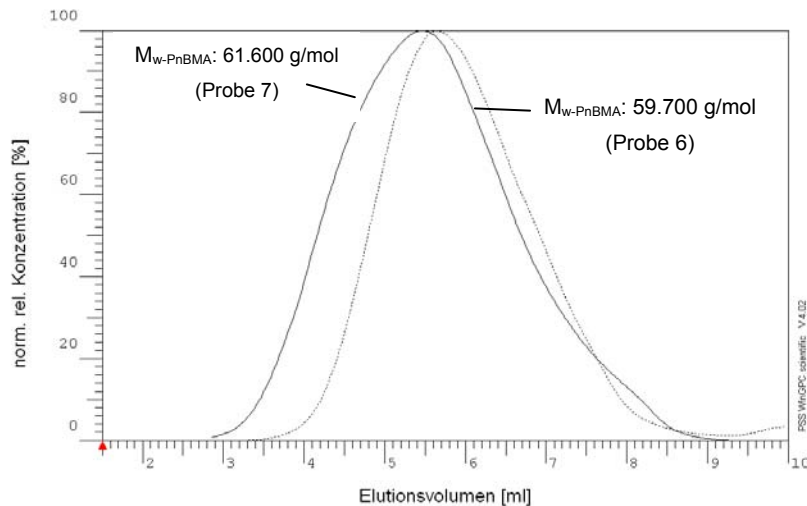


Abb. 5.3. LC-CC-Chromatogramme der Kammcopolymeren PMMA-g-PnBMA, Probe 6 und 7 am kritischen Punkt für PMMA; stationäre Phase M&N Si 300-10 und Si 1000-10, jeweils 250x4 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx 74,2 / 25,8 (v / v); Flussrate: 0,7 ml/min; Detektion: ELSD.

Die Chromatogramme zeigen deutlich, dass die Kammcopolymeren bei unterschiedlichen Volumina von der stationären Phase eluiert wurden. Die Kammcopolymeren mit PnBMA-Molmassen von $M_{w-PnBMA(2)} = 457.000$ g/mol und $M_{w-PnBMA(4)} = 312.000$ g/mol werden bei geringeren Elutionsvolumina eluiert, während für die Kammcopolymeren mit PnBMA-Molmassen von $M_{w-PnBMA(7)} = 61.600$ g/mol und $M_{w-PnBMA(6)} = 59.700$ g/mol deutlich höhere Elutionsvolumina beobachtet werden. Die beiden Kammcopolymeren mit PnBMA-Molmassen von $M_{w-PnBMA(3)} = 240.000$ g/mol und $M_{w-PnBMA(5)} = 176.000$ g/mol treten zwischen diesen beiden Grenzen aus der Säule aus. Dieser Vergleich der Elutionsvolumina mit den Molmassen der PnBMA-Seitenketten zeigt, dass die Elutionsreihenfolge der Kammcopolymeren mit der Gesamtmolmasse der PnBMA-Seitenketten direkt korreliert.

Vergleicht man allerdings das chromatographische Verhalten der Proben mit PnBMA-Molmassen von $M_{w-PnBMA(7)} = 61.600$ g/mol und $M_{w-PnBMA(6)} = 59.700$ g/mol, so fällt auf, dass bei diesen annähernd gleichen PnBMA-Molmassen leicht gegeneinander verschobene Elutionskurven erhalten werden. Da sich beide Proben nur in der Länge der PMMA-Rückgratkette unterscheiden, liefert dieses Verhalten einen ersten Hinweis darauf, dass die Architektur der untersuchten Kammcopolymeren einen zusätzlichen Einfluss auf deren chromatographisches Verhalten ausübt und entsprechend den Voraussagen von Guttman und Di Marzio nicht vernachlässigt werden kann. Offensichtlich führen eine unterschiedliche Verzweigungsichte und unterschiedliche Molmassen des Polymerrückgrats zu Abweichungen vom idealen LC-CC-Verhalten.

5.1.2 Verhalten unter kritischen Bedingungen für PnBMA

Zur Untersuchung des Einflusses der Seitenketten auf das chromatographische Verhalten der Kammcopolymeren wurden die vorliegenden Proben anschließend unter kritischen Bedingungen für PnBMA untersucht (s. Abb. 5.4 bis Abb. 5.6). Definitionsgemäß sollten die PnBMA-Seitenketten unter diesen Bedingungen keinen Beitrag zur Retention liefern, und das Elutionsverhalten sollte ausschließlich durch die Molmasse des Polymerrückgrates bestimmt werden. Für diese Untersuchungen wurde eine C-18-modifizierte Kieselgel-Trennphase ausgewählt. Der Eluent war ein Lösungsmittelgemisch aus 53,1 Vol.-% THF und 46,9 Vol.-% AcN.

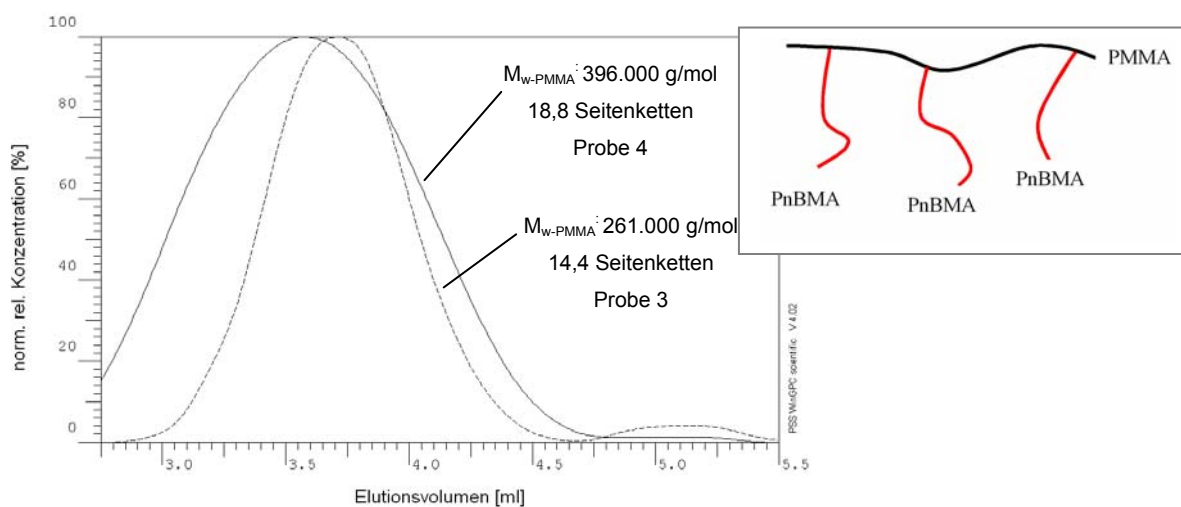


Abb. 5.4. LC-CC-Chromatogramme der Kammcopolymeren PMMA-g-PnBMA, Probe 3 und 4 am kritischen Punkt für PnBMA; M&N Si 300-5-C₁₈ und Si 1000-7-C₁₈, jeweils 250x4 mm i.D., Eluent: THF/AcN 53,10/46,90 (v/v), Flussrate: 1 ml/min, Detektion ELSD.

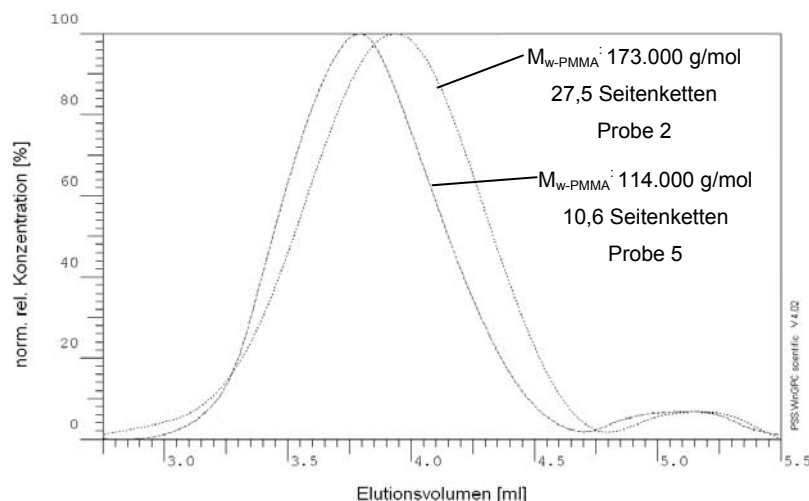


Abb. 5.5. LC-CC-Chromatogramme der Kammcopolymeren PMMA-g-PnBMA, Probe 2 und 5 am kritischen Punkt für PnBMA; M&N Si 300-5-C₁₈ und Si 1000-7-C₁₈, jeweils 250x4 mm i.D., Eluent: THF/AcN 53,10/46,90 (v/v), Flussrate: 1 ml/min, Detektion ELSD.

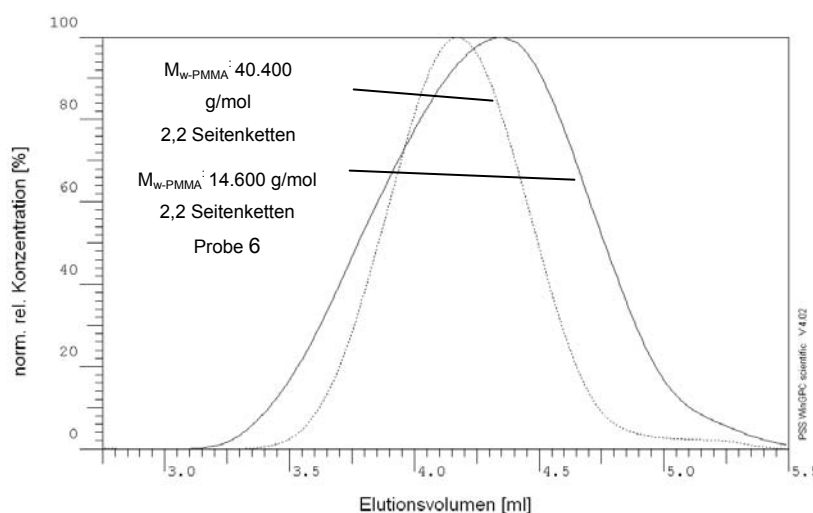


Abb. 5.6. LC-CC-Chromatogramme der Kammcopolymeren PMMA-g-PnBMA, Probe 6 und 7 am kritischen Punkt für PnBMA; M&N Si 300-5-C₁₈ und Si 1000-7-C₁₈, jeweils 250x4 mm i.D., Eluent: THF/AcN 53,10/46,90 (v/v), Flussrate: 1 ml/min, Detektion ELSD.

Ähnlich wie bei Abb. 5.1 bis Abb. 5.3 zeigt ein Vergleich der Chromatogramme in Abb. 5.4 bis Abb. 5.6 in erster Näherung eine Korrelation des Retentionsvolumens mit der Molmasse des PMMA-Rückgrats. Dies entspricht der Theorie, wonach die Elution der Kammcopolymeren PMMA-g-PnBMA am kritischen Punkt für PnBMA in Richtung fallender PMMA-Molmassen erfolgen sollte, wobei aber im vorliegenden Fall Abweichungen vom idealen Verhalten beobachtet werden. Dies zeigt sich besonders klar in Abb. 5.5, in der das

Kammcopolymere mit einer PMMA-Molmasse von 173.000 g/mol nach dem Kammcopolymeren mit einer PMMA-Molmasse von 114.000 g/mol eluiert wird.

Die Proben 2 und 5 mit einer PMMA-Molmasse von 173.000 g/mol und von 114.000 g/mol enthalten PnBMA-Seitenketten mit gleicher Länge ($M_{w-PnBMA} = 16.600$ g/mol), unterscheiden sich jedoch erheblich in der Anzahl der Seitenketten; Probe 2 enthält 27,5 Seitenketten pro Kammcopolymer, Probe 5 besitzt dagegen nur 10,6 Seitenketten. Nach den Vorhersagen von Guttman, Di Marzio und Douglas haben unter kritischen Bedingungen für die Seitenketten sowohl deren Anzahl als auch deren Länge einen Einfluss auf das chromatographische Verhalten der Kammcopolymeren, wobei mit steigender Länge und Anzahl der Seitenketten eine Verschiebung zu höheren Elutionsvolumina zu erwarten ist. Das hier beobachtete chromatographische Verhalten steht somit im Einklang mit den Vorhersagen von Guttman, Di Marzio und Douglas, wonach bei Probe 2 mit einer größeren Anzahl an Seitenketten eine Verschiebung zu höheren Elutionsvolumina zu beobachten ist.

5.2 PnBMA-g-PMMA

Um zu prüfen, ob auch bei Kammcopolymeren des Typs PnBMA-g-PnBMA die Architektur einen Einfluss auf das chromatographische Verhalten hat, wurden unter kritischen Bedingungen für PMMA und PnBMA Kammcopolymere des Typs PnBMA-g-PMMA untersucht, die in Tab. 5.2 zusammengefasst sind.

Tab. 5.2. Untersuchte Kammcopolymere des Typs PnBMA-g-PMMA.

Probe	HPLC-Fraktion	$M_{w-Gesamt}$ [g/mol]	$M_{w-PnBMA}$ [g/mol]	M_{w-PMMA} [g/mol]
8	PnBMA _{75.000} -g-PMMA _{30.100} (0,5) Fr. 2-2	243.000	92.000	151.000
9	PnBMA _{75.000} -g-PMMA _{30.100} (0,5) Fr. 3-2	943.000	77.600	865.400

5.2.1 Verhalten unter kritischen Bedingungen für PMMA

Unter kritischen Bedingungen für PMMA sollte im Idealfall die Auftrennung ausschließlich nach der Molmasse der PnBMA-Rückgratkette erfolgen. In Abb. 5.7 sind die LC-CC-Chromatogramme der PnBMA-g-PMMA-Kammpolymeren unter kritischen Bedingungen für PMMA dargestellt. Als Detektor diente auch hierbei ein Verdampfungsstreulichtdetektor (ELSD). Bei den in Abb. 5.7 genannten Molmassen handelt es sich stets um die PnBMA-Molmassen.

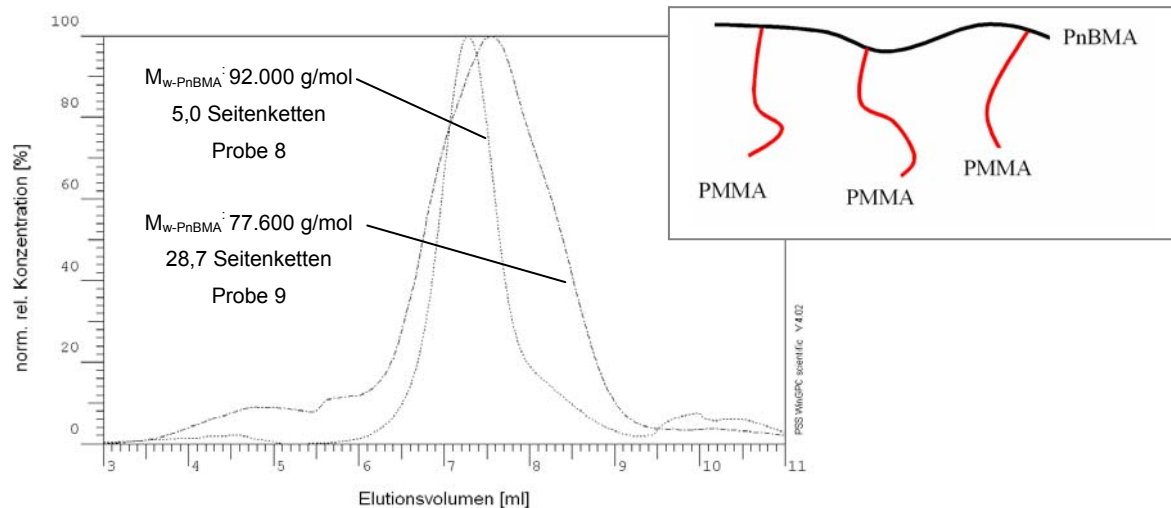


Abb. 5.7. LC-CC-Chromatogramme der PnBMA-g-PMMA-Kammcopolymeren, Probe 8 und 9 am kritischen Punkt für PMMA; stationäre Phase M&N Si 300-10 und Si 1000-10, jeweils 250x4 mm i.D.; Eluent: MEK / cHx 74,2 / 25,8 (v / v); Flussrate: 0,7 ml/min; Detektion: ELSD.

Abb. 5.7 zeigt, dass die beiden Kammcopolymeren trotz annähernd gleicher PnBMA-Molmasse zeitlich verschieden von der stationären Phase eluiert werden. Unter idealen LC-CC-Bedingungen sollte aber eine Coelution beobachtet werden. Als eine mögliche Erklärung hierfür bietet sich wieder die Vorhersage von Guttman, Di Marzio und Douglas an. Die Kammpolymeren 8 und 9 mit einer PnBMA-Molmasse von 92.000 g/mol bzw. 77.600 g/mol besitzen zwar PMMA-Seitenketten mit gleicher Länge ($M_{w-PMMA} = 30.100$ g/mol), aber in stark unterschiedlicher Anzahl. Nach Guttman, Di Marzio und Douglas hat unter kritischen Bedingungen für die Seitenketten neben deren Länge auch deren Anzahl einen Einfluss auf das chromatographische Verhalten, wobei mit steigender Länge und mit steigender Anzahl eine Verschiebung zu höheren Elutionsvolumina zu erwarten ist. Das hier beobachtete Verhalten steht somit im Einklang mit den Vorhersagen von Guttman, Di Marzio und Douglas, wonach Kammcopolymeren mit einer höheren Anzahl an Seitenketten (28,7 Seitenketten pro Kammcopolymer, Probe 9) später von der stationären Phase eluiert werden als Kammcopolymeren mit entsprechend geringerer Anzahl an Seitenketten (5,0 Seitenketten pro Kammcopolymer, Probe 8).

5.2.2 Verhalten unter kritischen Bedingungen für PnBMA

Analoge Untersuchungen wurden auch unter kritischen Bedingungen für PnBMA durchgeführt; als stationäre Phase diente hierbei eine RP-18 modifizierte Trennphase. Definitionsgemäß sollte das PnBMA-Rückgratpolymere unter diesen Bedingungen keinen Beitrag zur Retention liefern, und das Elutionsverhalten sollte ausschließlich durch die Molmassen der

PMMA-Seitenketten bestimmt werden. In Abb. 5.8 sind die LC-CC-Chromatogramme unter kritischen Bedingungen für das PnBMA-Rückgratpolymere dargestellt. Als Detektor diente ein Verdampfungslichtstredetektor (ELSD).

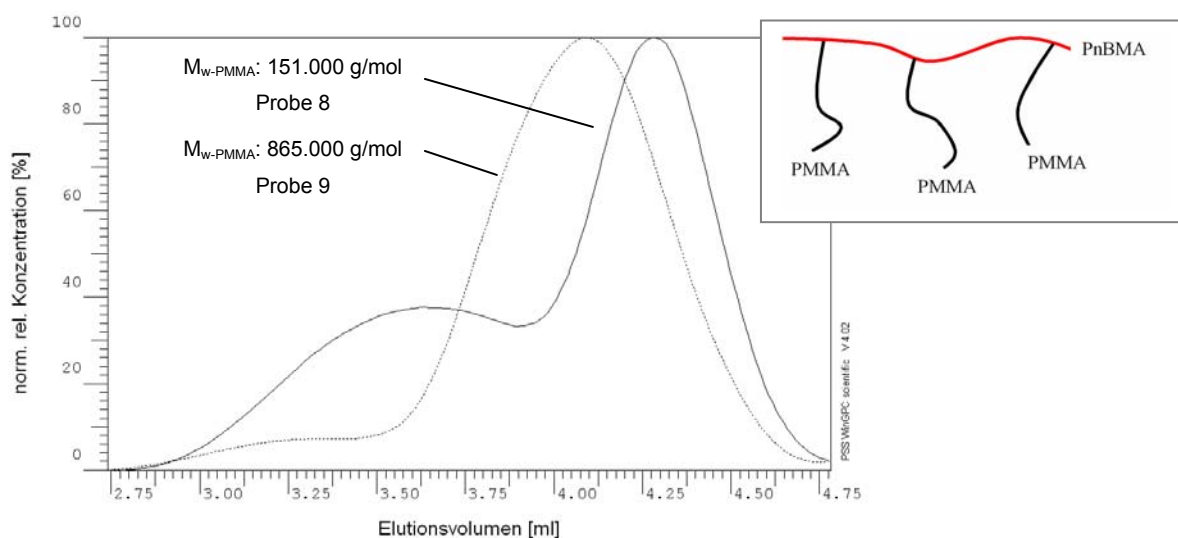


Abb. 5.8. LC-CC-Chromatogramme der durch Gradienten HPLC isolierten Proben für PMMA-g-PnBMA, Probe 8 und 9 am kritischen Punkt für PnBMA; M&N Si 300-5-C₁₈ und Si 1000-7-C₁₈, jeweils 250x4 mm i.D., Eluent: THF/AcN 53,10/46,90 (v/v), Flussrate: 1 ml/min, Detektion ELSD.

Die Chromatogramme zeigen deutlich, dass die ausgewählten Kammcopolymeren bei stark unterschiedlichen Elutionsvolumina eluiert werden, da die PMMA-Molmassen beider Proben sich erheblich unterscheiden. Die Auftrennung nach den Molmassen der PMMA-Seitenketten steht in klarer Übereinstimmung mit der Theorie der Größenausschlusschromatographie.

5.3 Einfluss der Architektur auf das LC-CC-Verhalten von Kammcopolymeren

Die durch "konventionelle" radikalische Polymerisation hergestellten Kammcopolymeren besitzen teilweise eine sehr große Heterogenität in Bezug auf die Rückgratkettenlänge. Demzufolge ist es nur in wenigen Fällen möglich, Strukturen mit annähernd gleicher Rückgratkettenlänge miteinander zu vergleichen (s. Tab. 5.1 und Tab. 5.2). In Abb. 5.9 sind die LC-CC-Chromatogramme von PMMA-g-PnBMA-Kammcopolymeren mit ähnlicher PMMA-Rückgratlänge ($M_{w-PMMA}(5) = 114.000$ g/mol und $M_{w-PMMA}(2) = 173.000$ g/mol) und unterschiedlicher Anzahl an PnBMA-Seitenketten (N: 10,6 und 27,5) unter kritischen Bedingungen für die Seitenketten dargestellt.

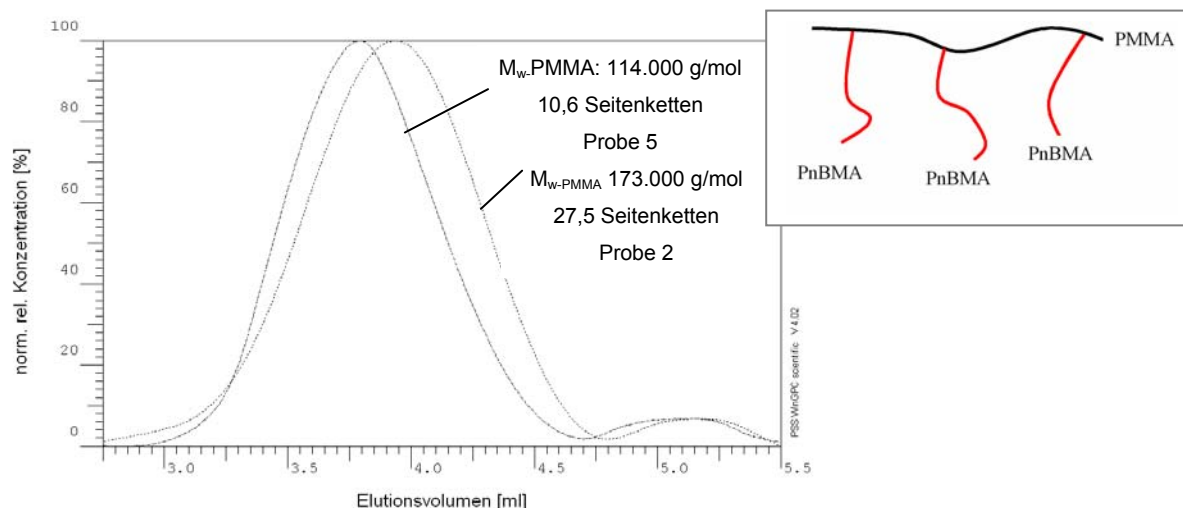


Abb. 5.9. LC-CC-Chromatogramme der Kammcopolymeren PMMA-g-PnBMA, Probe 2 und 5 am kritischen Punkt für PnBMA; M&N Si 300-5-C₁₈ und Si 1000-7-C₁₈, jeweils 250x4 mm i.D., Eluent: THF/AcN 53,10/46,90 (v/v), Flussrate: 1 ml/min, Detektion ELSD

Wie bereits ausgeführt, sollte die Elution der Kammcopolymeren unter den gegebenen chromatographischen Bedingungen bei idealem LC-CC-Verhalten unabhängig von der Zahl und der Länge der PnBMA-Seitenketten erfolgen. Die Elutionsreihenfolge sollte mit der Molmasse des PMMA-Rückgrats korrelieren. Für ähnliche Molmassen wie im vorliegenden Fall sollte Coelution beobachtet werden.

Abb. 5.9 zeigt, dass das Elutionsverhalten der untersuchten Kammcopolymeren nicht dem idealen LC-CC-Verhalten entspricht. Im Gegensatz zu den Erwartungen wird die Probe mit geringerer PMMA-Molmasse früher eluiert als die Probe mit höherer PMMA-Molmasse (Probe 5 vor Probe 2). Diese Änderung der Elutionsreihenfolge ist nur durch die stark unterschiedliche Anzahl an Seitenketten in beiden hier untersuchten Proben zu erklären. Das beobachtete Elutionsverhalten steht im Einklang mit dem von Guttman, Di Marzio und Douglas abgeleiteten Modell, wonach es sowohl bei zunehmender Länge der Seitenketten als auch zunehmender Anzahl an Seitenketten zu einer Verschiebung des Elutionsvolumens kommt. In Abb. 5.10 sind die LC-CC-Chromatogramme von PMMA-g-PnBMA Kammcopolymeren mit kurzen PMMA-Rückgratketten ($M_{w\text{-PMMA}(6)} = 14.600 \text{ g/mol}$ und $M_{w\text{-PMMA}(7)} = 0.400 \text{ g/mol}$) und stark unterschiedlicher Anzahl an Seitenketten (14,7 bzw 5,5 Seitenketten; Probe 6 und Probe 7) unter kritischen Bedingungen für die PnBMA-Seitenketten dargestellt.

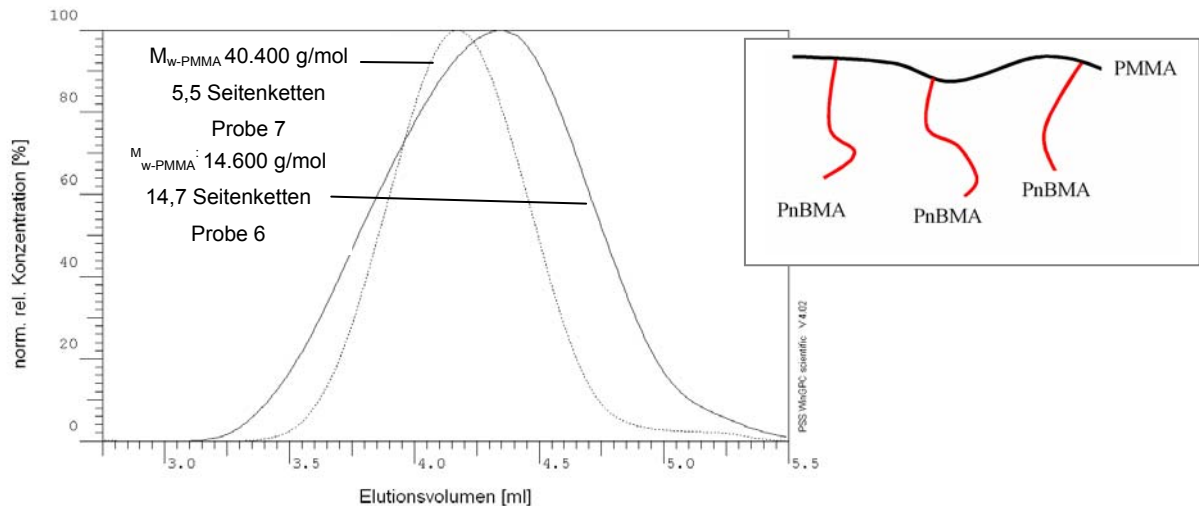


Abb. 5.10. LC-CC-Chromatogramme der Kammcopolymeren PMMA-g-PnBMA, Probe 6 und 7 am kritischen Punkt für PnBMA; M&N Si 300-5-C₁₈ und Si 1000-7-C₁₈, jeweils 250x4 mm i.D., Eluent: THF/AcN 53,10/46,90 (v/v), Flussrate: 1 ml/min, Detektion ELSD.

Man erkennt bei Probe 6 mit einer Rückgratkette von $M_{w-PMMA} = 14.600$ g/mol eine starke Verschiebung des Elutionsvolumens zu höheren Werten. Im Vergleich zu dem Kammcopolymeren 7 mit einer PMMA-Molmasse von 40.400 g/mol wäre jedoch, wegen der ähnlichen PMMA-Molmassen im Idealfall ein fast identisches Elutionsverhalten zu erwarten gewesen. Die hier sehr stark ausgeprägte Verschiebung zu höheren Elutionsvolumina stimmt mit der Theorie von Guttman, Di Marzio und Douglas überein, da aufgrund der Rückgratkettenslängen bei den Probe 6 bzw. 7 ($M_{w-PMMA}(6) = 14.600$ g/mol bzw. $M_{w-PMMA}(7) = 40.400$ g/mol) nicht von einem entsprechend stark unterschiedlichen Elutionsverhalten auszugehen ist.

In Abb. 5.11 sind die LC-CC-Chromatogramme von PnBMA-g-PMMA Kammcopolymeren mit einer PnBMA-Rückgratkette ($M_{w-PnBMA}(8) = 92.000$ g/mol bzw. $M_{w-PnBMA}(9) = 77.600$ g/mol) und stark unterschiedlicher Anzahl an Seitenketten (28,7 bzw. 5,0 Seitenketten pro Kammcopolymer) unter kritischen Bedingungen für die PnBMA-Seitenketten dargestellt.

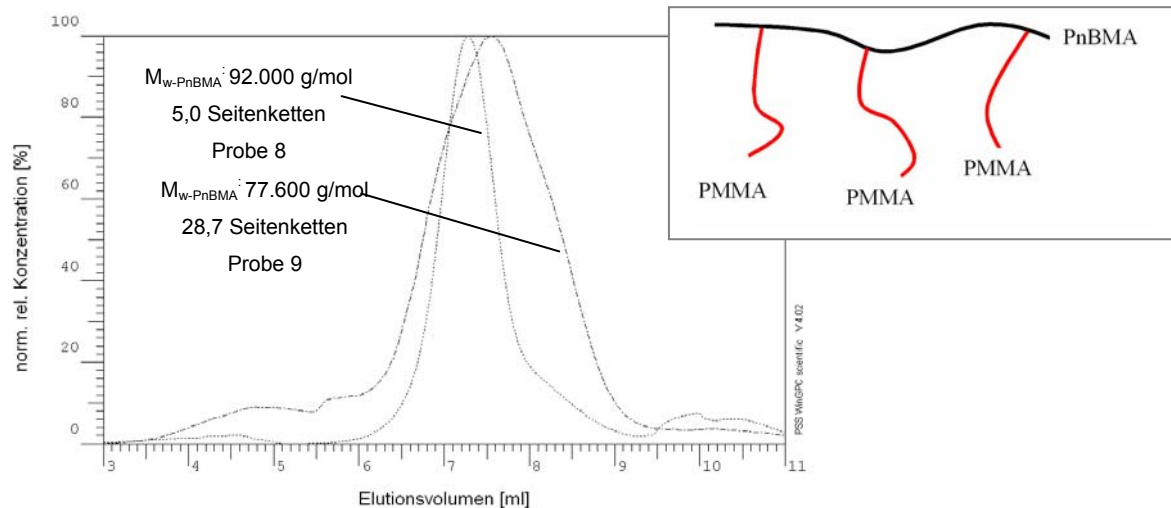


Abb. 5.11. LC-CC-Chromatogramme der durch Gradienten HPLC isolierten Proben für PnBMA-g-PMMA, Probe 8 und 9 am kritischen Punkt für PMMA; M&N Si 300-5-C₁₈ und Si 1000-7-C₁₈, jeweils 250x4 mm i.D., Eluent: THF/AcN 53,10/46,90 (v/v), Flussrate: 1 ml/min, Detektion ELSD.

Auch hier ist ein Einfluss der Anzahl der Seitenketten auf das Elutionsverhalten der Kammcopolymeren unter kritischen Bedingungen für die Seitenketten zu beobachten. Es fällt auf, dass die beiden Kammcopolymeren trotz ähnlicher PnBMA-Molmasse zeitlich verschieden von der stationären Phase eluiert werden. Nach den Vorhersagen von Guttman, Di Marzio und Douglas sollte unter kritischen Bedingungen für die Seitenketten sowohl deren Anzahl als auch deren Länge einen Einfluss auf das chromatographische Verhalten haben. Das hier beobachtete chromatographische Verhalten steht somit im Einklang mit diesen Vorhersagen, da das Kammcopolymer mit einer höheren Anzahl an Seitenketten (28,7 Seitenketten pro Kammcopolymer, Probe 9) später von der stationären Phase eluiert als ein analoges Kammcopolymeres mit entsprechend geringeren Seitenketten (5,0 Seitenketten pro Kammcopolymer, Probe 8).

Das Modell von Guttman, Di Marzio und Douglas besagt, dass bei Kammcopolymeren unter kritischen Bedingungen für die Seitenketten das Retentionsvolumen des Polymerrückgrats abhängig von der Anzahl der Seitenketten und von deren Länge ist (s. Abschnitt 2.7). Anhand der isolierten Fraktionen der Kammcopolymeren ist in Übereinstimmung mit diesen Vorhersagen davon auszugehen, dass die Architektur der Kammcopolymeren einen Einfluss auf das chromatographische Verhalten ausübt, wobei mit steigender Anzahl an Seitenketten und mit zunehmender Länge der Seitenketten der Einfluss stärker ausgeprägt ist.

6 Experimenteller Teil

6.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Die für die Synthese der Kammcopolymeren verwendeten Makromonomeren ω -Methacryloyl-PMMA MM-PMMA_{10.200}, MM-PMMA_{30.100} und MM-PMMA_{75.000} sowie ω -Methacryloyl-PnBMA MM-PBMA_{16.600} und MM-PBMA_{27.600} wurden von der Fa. Rohmax GmbH, Darmstadt, erhalten.

Methylmethacrylat (Fa. Röhm GmbH, Darmstadt) und n-Butylmethacrylat (Fa. BASF AG, Ludwigshafen) wurden im Handel bezogen. Zum Entfernen des Stabilisators wurden die Monomeren im Vakuum unter Stickstoff fraktioniert destilliert; die Reinheit der erhaltenen Monomeren wurde anschließend anhand des Brechungsindex überprüft; die entstabilisierten Monomeren wurden bis zur Verwendung unter Stickstoff bei -18°C aufbewahrt.

Azobisisobutyronitril (AIBN, Merck KbaA, Darmstadt) wurde zweimal aus dest. Ethanol umkristallisiert (Schmp. 97-102°C) und über P₂O₅ im Vakuum getrocknet; p-Toluolsulfonylchlorid, CuBr und N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin wurden von der Fa. ACROS erhalten.

n-Butylacetat und Ethylacetat wurden von der Fa. ACROS bezogen, jeweils über eine Füllkörperkolonne destilliert und über Molekularsieb (4Å) aufbewahrt. THF wurde als technisches Produkt bezogen, über Calciumhydrid und unter Argon über eine 50 cm Füllkörperkolonne destilliert und vor der Verwendung zur Chromatographie mit Ultraschall entgast. Alle anderen Lösungsmittel wurden von der Fa. ACROS in HPLC-Qualität bezogen. Methanol als Fällungsmittel wurde in technischer Reinheit verwendet. Für die binären Eluenten wurden die entsprechenden Volumenanteile der reinen Lösungsmittel gemischt und temperiert.

Die verwendeten Polymerstandards stammen von der Fa. Polymer Standard Service, Mainz.

6.2 Kammcopolymersynthese

Die Synthese der Kammcopolymeren wurden unter Verwendung von Makromonomeren mittels "konventioneller" radikalische Polymerisation in Lösung und mittels Atom-Transfer-Radical-Polymerization (ATRP) durchgeführt.

6.2.1 Radikalische Polymerisation

Zur radikalischen Polymerisation wurden die Mischungen aus Makromonomeren und Monomeren in Schlenkrohre mit Hahnansatz eingewogen und in n-Butylacetat gelöst. Als Initiator wurde AIBN zugesetzt. Zum Entfernen des Luftsauerstoffs wurde die Mischung in flüssigem Stickstoff eingefroren und evakuiert, was nach dem Auftauen und Begasen mit Stickstoff dreimal wiederholt wurde. Die Zusammensetzung des jeweiligen Makromonomeren/Monomeren-Gemisches und die Menge an AIBN zeigen die folgende Zusammenstellung:

	Monomeres	Makro- monomeres	Makro- monomere [mol-%]	AIBN [mol]
PMMA _{106.000} -g-PBMA _{16.600}	MMA	MM-PnBMA _{16.600}	0,25; 0,5; 1; 2; 3, 5	$1 \cdot 10^{-3}$
PMMA _{106.000} -g-PBMA _{27.600}	MMA	MM-PnBMA _{27.600}	0,25; 0,5; 1; 2; 3, 5	$1 \cdot 10^{-3}$
PBMA _{75.000} -g-PBMA _{10.200}	nBMA	MM-PMMA _{10.200}	0,25; 0,5; 1; 2; 3, 5	$8 \cdot 10^{-3}$
PBMA _{75.000} -g-PBMA _{30.100}	nBMA	MM-PMMA _{30.100}	0,25; 0,5; 1; 2; 3, 5	$8 \cdot 10^{-3}$
PBMA _{75.000} -g-PBMA _{75.000}	nBMA	MM-PMMA _{75.000}	0,25; 0,5; 1; 2	$8 \cdot 10^{-3}$

Die Polymerisationen wurden im Ölbad mit Thermostaten bei 60°C für 24h und weitere 24h bei 80°C unter Rühren durchgeführt. Durch dieses Temperaturprofil wurden Umsätze von bis zu 90 Gew.-% erhalten; zum Abbrechen der Reaktionen wurden die Schlenkrohre in Eiswasser gekühlt, die Copolymeren in THF gelöst und anschließend in der zehnfachen Menge Methanol ausgefällt und bei 40°C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

6.2.2 Atom-Transfer-Radical-Polymerization

Die Copolymerisationen mittels ATRP wurden in Lösung in einem Schlenkrohr durchgeführt, Hierzu wurde die Makromonomeren/Monomeren-Mischungen in einer Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre eingewogen, $4,66 \cdot 10^{-3}$ mol/l p-Toluolsulfonylchlorid als Initiator, $4,66 \cdot 10^{-3}$ mol/l CuBr und $5,95 \cdot 10^{-3}$ mol/l N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin eingewogen und Ethylacetat als Lösungsmittel hinzugefügt. Die Reaktionslösungen wurden so

lange gerührt, bis sich das CuBr vollständig gelöst hatte. Die Polymerisation wurde in einem Ölbad in einem Thermostaten bei 60°C für 12h zu Umsätzen von bis zu 80 Gew.-% durchgeführt. Zum Abbrechen der Reaktionen wurde die Lösung in Eiswasser abgekühlt, die Copolymeren in der zehnfachen Menge an Methanol ausgefällt und anschließend bei 40°C im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Verwendete Ansätze:

	Makromonomeres	Makro- monomeres [mol-%]
PMMA _{56.700} -g-PBMA _{16.600}	MM-PnBMA _{16.600}	0,5; 1, 2
PMMA _{56.700} -g-PBMA _{27.600}	MM-PnBMA _{27.600}	0,5; 1, 2

6.3 Charakterisierung der Kammcopolymere

6.3.1 MALDI-TOF-MS-Untersuchungen

Für die Untersuchungen der Makromonomeren mittels MALDI-TOF-MS wurden die durch Gradienten-HPLC erhaltenen Fraktionen gesammelt. Sie werden jeweils mit einer Matrixlösung aus 2,5-Dihydroxybenzoesäure ($c = 10 \text{ mg/ml}$) im Volumenverhältnis 1:1 gemischt; 0,5 μl dieser Mischungen wurden auf den Probenträger aufgetragen. Nach dem Trocknen wurde der Probenträger in das Massenspektrometer (Kratos Kompact MALDI 4, Shimadzu GmbH, Duisburg) eingebracht und mit 100 Pulsen eines bei 337 nm emittierenden Stickstofflasers schrittweise belichtet.

6.3.2 Chromatographische Trennungen

6.3.2.1 Größenausschlusschromatographie

Zur Molmassenbestimmung der verschiedenen Proben wurde ein modulares chromatographisches System aus einer isokratisch arbeitenden Pumpe Modell 510 Microflow der Fa. Waters, einem Waters 410 Brechungsindexdetektor, einem Waters 486 UV-Detektor mit variabler Wellenlänge sowie einem Rheodyne sechs-Port Injektionsventil Modell 7010 mit 20 μl Probenschleife eingesetzt. Die Trennungen wurden bei einem Fluss von 1 ml/min mit THF durchgeführt. Zum Einsatz kam eine hochauflösende Kombination aus den Säulen Mixed C, Mixed D und Mixed E der Fa. PL, Darmstadt, mit einer Dimension von je 300x7,8 mm i.D.. Die Datenerfassung und Auswertung erfolgte mit dem Programm WinGPC (Fa. Polymer Standards Service, Mainz). Die mittleren Molmassen der Copolymeren wurde unter Verwendung von engverteilten PMMA-Standards (Fa. PSS, Mainz) bestimmt.

Die Fraktionierungen der Copolymeren durch Größenausschlusschromatographie erfolgten mit einer isokratisch arbeitenden Pumpe des Modell 510 Microflow (Fa. Waters); die Probenaufgabe wurde mit einem Dosierventil der Fa. Rheodyne, Modell 7010 mit einer Dosierschleife 100 µl durchgeführt. Als Detektor wurde ein Brechungsindex-Detektor der Fa. Waters (Typ 410) verwendet.

6.3.2.2 Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption

Für die Chromatographie am kritischen Punkt der Adsorption wurde ebenfalls ein modulares chromatographisches System aus einer isokratisch arbeitenden Pumpe Modell 510 Microflow (Fa. Waters), einem Viskositäts-/Brechungsindexdetektor Viskotek 1000 (Fa. Viskotek) sowie einem Rheodyne sechs-Port Injektionsventil Modell 7010 mit 100 µl Probenschleife eingesetzt.

Am kritischen Punkt von PMMA wurde mit einem Fluss von 0,8 ml/min mit 74,2 Vol.-% MEK und 25,8 Vol.-% c-Hexan gearbeitet; zum Einsatz kam jeweils eine Säulenkombination der Fa. Knauer Si 300 und Si 1000 mit 300 Å und 1000 Å Porengröße, 10 µm Partikelgröße und den Dimensionen von je 250 x 4 mm i.D. und eine der Fa. M&N Knauer Si 300 und Si 1000 mit 300 Å und 1000 Å Porengröße und 10 µm Partikelgröße (250 x 4 mm i.D.).

Am kritischen Punkt von PnBMA wurde als Eluent eine Mischung aus 53,10 Vol.-% THF und 46,90 Vol.-% Acetonitril bei einem Fluss von 1 ml/min verwendet. Als stationäre Phase diente jeweils eine Säulenkombination der Fa. M&N Si 300-5-C₁₈ und Si 1000-7-C₁₈ mit 300 Å und 1000 Å und einer Porengröße von 5 bzw. 7 µm (250x4 mm i.D.).

Zum Erfassen der Messwerte und zum Auswerten der Chromatogramme wurde das Programm WinGPC (Fa. Polymer Standards Service, Mainz) und TriSEC 3.0 (Fa. Viskotek) eingesetzt. Als Rechner zur Messwerterfassung und Auswertung wurde ein handelsüblicher PC unter Windows NT 4.0 verwendet.

6.3.2.3 Gradienten-HPLC

Für die Gradiententrennung wurden die Säulen in einem Säulenofen der Fa. Waters bei 30°C temperiert. Als Pumpe wurde eine Gradientenpumpe der Fa. TSP Typ P 200, verwendet; zur Probenaufgabe diente ein Transferventil der Fa. Rheodyne Modell 7010, das mit einer Dosierschleife von 50 µl, für präparative Trennungen mit einer Dosierschleife von 100 µl bestückt war. Als Detektor wurde ein Verdampfungsstreichlichtdetektor der Fa. Alltech, Typ 500 ELSD, verwendet.

Die Trennung erfolgte bei einem Fluss von 0,8 ml/min mit einer Säulenkombination aus Knauer Si 300 und Si 1000 mit jeweils 300Å und 1000Å Porengröße, 10 µm Partikelgröße und den Dimensionen von 250 x 4,6 mm i.D.. Es wurden folgende Gradienten verwendet:

Abb.	Probe	Gradient
Abb. 4.13.	PMMA _{106.000} -g-PBMA _{16.600} (2)	MEK / cHx, 0 / 100, 5 min bei 0 / 100, 30 min linear auf 50 / 50 MEK / cHx, 40 min auf 70 / 30 MEK / cHx; 20 min 100 / 0, 20 min bei 100 / 0
Abb. 4.14	PMMA _{106.000} -g-PBMA _{16.600} (1)	MEK / cHx, 0 / 100, 5 min bei 0 / 100, 60 min linear auf 60 / 40 MEK / cHx, 60 min 100 / 0 MEK / cHx, 20 min bei 100 / 0
Abb. 4.24	PMMA _{56.700} -g-PBMA _{27.600} (1)	MEK / cHx, 0 / 100, 5 min bei 0 / 100, 60 min linear auf 60 / 40 MEK / cHx, 60 min auf 100 / 0 MEK / cHx, 20 min bei 100 / 0
Abb. 4.33	PBMA _{75.000} -g-PMMA _{30.100} (0,5)	MEK / cHx, 0 / 100, 5 min bei 0 / 100, 30 min linear auf 60 / 40 MEK / cHx, 30 min 100 / 0 MEK / cHx, 30 min bei 100 / 0 MEK / cHx;

Zum Erfassen der Messwerte und Auswerten der Chromatogramme wurde die Programme WinGPC (Fa. Polymer Standards Service, Mainz) und TriSEC 3.0 (Fa. Viskotek) verwendet. Als Rechner zur Messwerterfassung und Auswertung wurde ein handelsüblicher PC unter Windows NT 4.0 eingesetzt.

6.3.3 ¹H-NMR-Spektroskopie

Für die Aufnahme ¹H-NMR-Spektren diente ein Spektrometer der Firma Bruker (ARX 300, 400 MHz), zum Messen und Auswerten die Software WINNMR (Fa. Bruker). Als Lösungsmittel wurde CDCl₃ und als interner Standard Tetramethylsilan verwendet. Zum Bestimmen der Zusammensetzung der PMMA-g-PnBMA und PnBMA-g-PMMA Kammcopolymeren wurden die –OCH₂-R (δ ~ 3,9) und –OCH₃ (δ ~ 3,6) Protonensignale verwendet.

7 Zusammenfassung

Die Entwicklung von maßgeschneiderten Kunststoffen, also Materialien mit genau vorgegebenen Leistungsparametern wie bestimmten mechanischen, thermischen oder elektrischen Eigenschaften, erfordert die zielgerichtete und präzise Synthese und Charakterisierung von Polymersystemen mit immer komplexerer Struktur. Von besonderem Interesse sind hierbei Kammcopolymere, die aufgrund ihrer spezifischen Struktur interessante Anwendungsgebiete eröffnen. Sie verknüpfen unterschiedliche Polymersegmente mit verschiedenen Eigenschaften in einem Makromolekül; dies ermöglicht die Nutzung ihrer Einzeleigenschaften und erlaubt, sehr komplexe Wirkungsmechanismen zu realisieren. Kammcopolymere können z.B. als Tenside, Phasenvermittler und Viskositätsverbesserer eingesetzt werden. Da sowohl die Länge der Seitenketten als auch die Länge des Polymerrückgrats entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften von Kammcopolymeren haben, ergibt sich für die gezielte Weiterentwicklung von Kammcopolymeren die Notwendigkeit, die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen detailliert zu untersuchen.

Zur umfassenden Analyse von Kammcopolymeren sind bisher nur wenige Arbeiten publiziert worden. Dies liegt hauptsächlich daran, dass keine ausreichend selektiven chromatographischen Verfahren zur Auftrennung der Kammrohprodukte in ihre Komponenten zur Verfügung standen. Es war daher das Ziel der vorliegenden Arbeit, leistungsfähige Methoden zur Analyse von Kammcopolymeren zu erarbeiten, mit denen es gelingt, Syntheseprodukte aufzutrennen und in Bezug auf Molmasse, chemische Zusammensetzung und Struktur zu charakterisieren. Hierzu wurden Modellsysteme durch Copolymerisation von Makromonomeren mit einem zweiten Monomeren hergestellt, die sich bei gleicher Länge der Rückgratkette in Bezug auf die chemische Zusammensetzung und die Anzahl der Verzweigungspunkte unterscheiden. Das Verhalten der so hergestellten Kammcopolymeren unter den Bedingungen der Wechselwirkungschromatographie wurde mit theoretischen Vorhersagen von Guttman, Di Marzio und Douglas über den Einfluss der Architektur und der chemischen Zusammensetzung von Kammcopolymeren auf ihr chromatographisches Verhalten verglichen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Kammcopolymere unter Verwendung von Makromonomeren nach zwei unterschiedlichen Varianten synthetisiert, der "konventionellen" radikalischen Polymerisation mit radikalbildenden Initiatoren (Azobisisobutyronitril) und durch "Atom-Transfer-Radical-Polymerization" (ATRP).

1. Als Makromonomere zur Herstellung von Kammcopolymeren durch konventionelle radikalische Polymerisation wurden ω -Methacryloyl-PMMA und ω -Methacryloyl-PnBMA mit unterschiedlichen Molmassen mit MMA bzw. nBMA copolymerisiert. Auf diese Weise wurden mit AIBN als Initiator und Dodecanthiol als Molekulargewichtsregler bei 60°C in Lösung (n-Butylacetat) verschiedene Kammcopolymere des Typs PMMA-g-PnBMA und PnBMA-g-PMMA erhalten. Die Polymerisation in Masse erwies sich als nicht möglich, da sich die Makromonomeren in den erforderlichen Verhältnissen nicht oder nur sehr schwer in den betroffenen Monomeren lösen. Bei den so hergestellten Kammcopolymeren variiert der Makromonomeranteil von 0,25 bis 5 mol-%. Eine Copolymerisation mit mehr als 5 mol-% war nicht durchführbar, da die Makromonomeren bei so hohen Konzentrationen nicht mehr vollständig löslich waren.
2. Um Kammcopolymere mit einer geringen Polydispersität des PMMA-Rückgrats zu erhalten, wurden Proben mit ATRP hergestellt. Als Ligand erwies sich N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) als geeignet, als Initiator wurde p-Toluolsulfonylchlorid (TsCl) verwendet. Die zur Herstellung der Kammcopolymeren eingesetzten Makromonomerkonzentrationen betrugen jeweils 0,5 bzw. 1 mol-%; höhere Anteile an Makromonomeren konnten nicht eingebaut werden, da die Makromonomeren dann nicht mehr vollständig löslich waren.
3. Mit ausgewählter Kammcopolymerproben wurden Analysemethoden entwickelt, die es gestatten, die Kammcopolymeren in ihre Einzelbestandteile aufzutrennen und anschließend zu charakterisieren. Dafür wurden folgende Produkte verwendet:
 - PMMA_{106.000}-g-PnBMA_{16.600} (2,0) (k-PMMA 2)
 - PMMA_{106.000}-g-PnBMA_{16.600} (1,0) (k-PMMA 1)
 - PMMA_{56.700}-g-PnBMA_{27.600} (1,0) (k-ATRP 1)
 - PnBMA_{75.000}-g-PMMA_{30.100} (0,5) (k-PBMA 1)
4. Für erste orientierende Informationen über die Molmassen der hergestellten Kammcopolymeren wurde die SEC eingesetzt. Die Eichung wurde mit PMMA vorgenommen, als Eluent diente THF. In allen Fällen wurden bimodale Molmassenverteilungen erhalten, wobei eine Abschätzung über die relativen Peakflächen einen Kamanteil von 55% bei k-PMMA 1, 60% bei k-PMMA 2, 39% bei k-ATRP 1 und 57% bei k-PBMA 1 ergab. Bei k-ATRP 1 war der hochmolekulare Bestandteil mit einem Anteil von ~ 39% sehr viel geringer als bei k-PMMA 1 oder k-PMMA 2. Die

niedermolekularen Bestandteile waren hierbei jeweils dem eingesetzten Makromonomeren zuzuordnen.

5. Die chemische Uneinheitlichkeit der Kammcopolymeren wurde mit der Flüssigchromatographie am kritischen Punkt (LC-CC) für PMMA und für PnBMA untersucht. Definitionsgemäß verhalten sich Kammcopolymere mit PMMA-Rückgrat unter kritischen Bedingungen für PMMA chromatographisch unsichtbar. Die Trennung der Kammcopolymeren erfolgt daher nach der Anzahl und Länge der Seitenketten, unabhängig von der Länge des PMMA-Rückgrats. Bei k-PMMA 1, k-PMMA 2 und k-ATRP 1 wurden drei unterschiedlich stark ausgeprägte Elutionsbereiche im LC-CC erhalten, wobei PMMA, das durch Homopolymerisation von MMA entstanden war, als letzte Fraktion eluiert wurde. Der hierbei erhaltene Peak war in allen drei Fällen nur schwach. Bei den beiden anderen Fraktionen erfolgte die Trennung anhand der Molmassen der PnBMA-Ketten. Die Kammausbeute betrug bei der "konventionellen" radikalischer Polymerisation ~65% und bei der ATRP ~36%; der Homo-PMMA-Anteil lag dagegen bei allen drei Proben lediglich bei ~1%, sodass die Schlussfolgerung nahe liegt, dass bei der Copolymerisation von MMA mit MM-PnBMA praktisch keine Homopolymerisation von PMMA stattgefunden hat. Das Kammcopolymer konnte durch halbpräparative LC-CC-Fraktionierung nur sehr unvollständig von den Makromonomeren abgetrennt werden.

Am kritischen Punkt von PnBMA erfolgt bei Kammcopolymeren des Typs PnBMA-g-PMMA die Auftrennung des unumgesetzten PMMA-Makromonomeren und des Kammcopolymeren ausschließlich anhand des Größenausschlusseffekts des PMMA-Anteils. Eine Auftrennung von Kammprodukt und Makromonomeren MM-PMMA war auch durch Variation der chromatographischen Bedingungen nicht möglich.

6. Die Gradienten-HPLC erlaubt es, Bestandteile des Rohprodukts nach ihrer chemischen Zusammensetzung aufzutrennen, wobei eine direkte Korrelation zwischen Elutionsvolumen und dem Anteil an Seitenketten im Copolymeren besteht. Bei den Kammcopolymeren k-PMMA 1, k-PMMA 2, k-ATRP 1 und k-PBMA 1 gelang es, die Homopolymeren PnBMA und PMMA vom Kammcopolymeren abzutrennen. Anhand der Flächenverhältnisse war eine quantitative Abschätzung des Anteils der Kammcopolymeren möglich. Bei k-PMMA 2 beträgt der Kammcopolymeranteil ~68%, bei k-PMMA 1 ~73%, beim k-ATRP 1 ~77% und beim k-PBMA 1 sogar 94%. Bei den restlichen Bestandteilen handelt es sich ausschließlich um unumgesetztes Makromonomeres.

7. Die Charakterisierung der durch die Gradienten-HPLC isolierten Fraktionen erfolgte mittels ^1H -NMR und SEC. Anhand der charakteristischen Verschiebungen für $-\text{OCH}_2\text{R}$ und $-\text{OCH}_3$ in der ^1H -NMR war es möglich, den Gehalt an PnBMA- bzw. PMMA-Seitenketten in den Kammcopolymeren zu bestimmen.

Bei k-PMMA 2, k-ATRP 1 und k-PBMA 1 wurden bei der Fraktionierung mit steigendem Elutionsvolumen Produkte mit einer stetigen Abnahme der Peakintensität für $-\text{OCH}_2\text{R}$ erhalten. Dementsprechend enthält die letzte Kammcopolymerfraktion von k-PMMA 2 nur noch sehr wenige PnBMA-Seitenketten. Die Bruttozusammensetzung der jeweiligen Fraktionen ließ sich aus den Flächenverhältnissen für $-\text{OCH}_3$ und $-\text{OCH}_2\text{R}$ berechnen. Zudem war es möglich, die durch Gradienten-HPLC erhaltenen Fraktionen zweifelsfrei zu identifizieren.

Bei k-PMMA 1, k-PMMA 2 und k-ATRP 1 wurde bei den einzelnen Fraktionen während der chromatographischen Trennung eine stetige Zunahme der Molmasse bzw. des Seitenkettenanteils der isolierten Fraktionen beobachtet. Eine entsprechende Auftrennung anhand der Molmasse ist auch beim k-PBMA 1 zu beobachten; zudem zeigt die isolierten Fraktionen eine deutliche bimodale bzw. multimodale Molmassenverteilung, wobei beide Peaks unterschiedlichen Kammcopolymerprodukten zuzuordnen sind.

8. Die durch die Gradienten-HPLC erhaltenen Kammcopolymeren mit definierter chemischer Zusammensetzung wurden sowohl unter kritischen Bedingungen für PMMA als auch unter kritischen Bedingungen für PnBMA untersucht.

Bei PMMA-g-PnBMA ist unter kritischen Bedingungen für PMMA eine direkte Korrelation der Elutionsvolumina mit den Molmassen der PnBMA-Seitenketten zu beobachten, wobei eine unterschiedliche Verzweigungsdichte der PnBMA-Seitenketten zu einer leichten Abweichung vom idealen LC-CC Verhalten führt. Unter kritischen Bedingungen für die PnBMA-Seitenketten zeigen die Elugramme eine Korrelation des Retentionsvolumens mit der Molmasse des PMMA-Rückgrats, wobei jedoch Abweichungen vom idealen Verhalten zu beobachten sind, die mit den Vorhersagen von Guttman, Di Marzio und Douglas im Einklang stehen. Dieses Modell besagt, dass unter kritischen Bedingungen für die Seitenketten das Retentionsvolumen des Polymerrückgrats abhängig von der Anzahl der Seitenketten und deren Länge ist, wobei mit steigender Anzahl und mit zunehmender Länge der Seitenketten der Einfluss stärker ausgeprägt ist. Auch bei PnBMA-g-PMMA wurde unter kritischen Bedingungen für PMMA die Vorhersage von Guttman, Di Marzio und Douglas

bestätigt, wobei eine ausgeprägte Verschiebung mit steigender Anzahl an Seitenketten zu beobachten war.

Das hier beobachtete Elutionsverhalten der verschiedenen Kammcopolymerstrukturen stimmt mit den Vorhersagen von Guttman, Di Marzio und Douglas überein, wonach unter kritischen Bedingungen für die Seitenketten der Verteilungskoeffizient bzw. das Retentionsvolumen abhängig von der Anzahl der Seitenketten und von deren Länge ist.

8 Literatur

- 1) F. Ullmann
Enzyklopädie der technischen Chemie
4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1972
Bd.20, S.543
- 2) J. Omeis, H. Pennewiss
Röhm GmbH
EP-0621293 (1994)
- 3) C. M. Guttman, E.A. Di Marzio, J. F. Douglas
Macromolecules **29** (1996) 5723
- 4) H. Pasch, C. Brinkmann, Y. Gallot,
Polymer **34** (1993) 4100
- 5) H. Pasch, C. Brinkmann, H. Much, U.J. Just
J. Chromatogr. **623** (1992) 315
- 6) T. C. Chung, D. Rhubright, G. J. Jiang
Macromolecules **26** (1993) 3467
- 7) W. Radke
Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz 1996
- 8) S. Roos
Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz 1998
- 9) R. Milkovich
Polym. Prepr., (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **21** (1980) 40
- 10) O. Nuyken
Angew. Makromol. Chem. **223** (1994) 29

-
- 11) O. Nuyken, S. D. Pask
Encyclopedia of Polymer Science and Engineering
2nd Ed., J. Wiley & Sons, New York 1989, Vol. 16, S. 494
- 12) Y. Yamashita
J. Appl. Polym. Sci. **26** (1981) 193
- 13) G. O. Schulz, R. Milkovich
J. Appl. Polym. Sci. **27** (1982) 4772
- 14) P. Cacioli, D. Ghawthorne, R. L. Laslett, E. Rizzardo, D. H. Solomon
J. Macromol. Sci., Chem. **A23** (1986) 839
- 15) P. Lutz, P. Masson, G. Beinert, P. Rempp,
Polymer Bull. **21** (1986) 79
- 16) K. Albrecht, W. Wunderlich
Angew. Makromol. Chem. **145/146** (1986) 89
- 17) S. Roos, A. H. E. Müller, M. Kaufmann, W. Siol
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **37(2)** (1996) 704
- 18) W. Radke, S. Roos, H. M. Stein, A. H. E. Müller
Macromol. Symp. **101** (1996) 19
- 19) G. O. Schulz, R. Milkovich
J. Appl. Polym. Sci. **27** (1982) 4773
- 20) G. O. Schulz, R. Milkovich
J. Polym. Sci. Polym., Chem. Ed. **22** (1984) 3795
- 21) P. Rempp, E. Franta
Adv. Polym. Sci. **58** (1984) 1

-
- 22) K. Ito, N. Usami, Y. Yamashita
Macromolecules **13** (1980) 216
- 23) G. O. Schulz, R. Milkovich
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **22** (1984) 1633
- 24) Y. Gnanou, P. Lutz
Makromol. Chem. **190** (1989) 577
- 25) K. Ito, Y. Masuda, T. Shintani, T. Kitano, Y. Yamashita
Polym. J. (Tokyo) **15** (1983) 443
- 26) J. P. Kennedy, M. Hiza
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **21** (1983) 1033
- 27) M. Akashi, T. Yanagi, E. Yashima, N. Miyauchi
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **27** (1989) 3521
- 28) K. Mühlbach, V. Percec
J. Polym. Sci., Polym., Chem. Ed. **25** (1987) 2605
- 29) G. G. Cameron, M. S. Chisholm
Polymer **26** (1985) 437
- 30) S. Roos, A. H. E. Müller
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **37(2)** (1996) 704
- 31) S. G. Roos, A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski
Macromolecules **32** (1999) 8331
- 32) W. Radke, A. H. E. Müller
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **32(1)** (1991) 567

-
- 33) V. Percec, U. Epple, J. H. Wang, H. A. Schneider
Polymer Bull. **23** (1990) 19
- 34) R. Rempp, P. Lutz, P. Masson, P. Chaumont, E. Franta
Makromol. Chem. **13** (1985) 47
- 35) Y. Tsukahara, N. Hayashi, X. Jiang, Y. Yamashita
Polym. J. (Tokyo)**21** (1989) 377
- 36) G. Elias
Makromoleküle
4. Aufl., Hüthig und Wepf-Verlag, Heidelberg 1981, S. 447
- 37) G. Elias
Makromoleküle
4. Aufl., Hüthig und Wepf-Verlag, Heidelberg 1981, S. 571
- 38) M. Swarc
Adv. Polym. Sci. **12** (1966) 127
- 39) V. V. Tobolsky
J. Am. Chem. Soc. **80** (1958) 5927
- 40) H. Rauch-Puntigam, Th. Völker
Acryl- und Methacrylverbindungen
Springer Verlag, Berlin 1967, S. 192
- 41) V. Kerscher, W. Siol
Röhm GmbH
DE-4121811 (1993)
- 42) W. Siol, K. Klaus, M. Müller, K. Koralewski
Röhm GmbH
DE-3902653 (1992)

-
- 43) F. Severini, M. Pegoraro, L. Saija
Angew. Makromol. Chem. **133** (1985) 111
- 44) C. Bonardi, B. Boutevin, Y. Pietrasanta, M. Taha
Makromol. Chem. **186** (1985) 261
- 45) P. Masson, E. Franta, P. F. Rempp
Makromol. Chem., Rapid Comm. **3** (1982) 499
- 46) M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich
J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 2656
- 47) M. Szwarc
Nature **178** (1956) 1168
- 48) D. Gresszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski
Macromolecules **27** (1994) 638
- 49) K. Matyjaszewski, A.H. E. Müller
Polymer Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **38(1)** (1997) 6
- 50) D. P. Curran, E. Eichenberger, M. Collis, M. G. Roepel, G. J. Thoma
J. Am. Chem. Soc. **116** (1994) 4279
- 51) S.G. Gaynor, J.S. Wang, K. Matyjaszewski
Macromolecules **28** (1995) 8051
- 52) J.S. Wang, K. Matyjaszewski
Macromolecules **30** (1997) 2190
- 53) Shija, Akinobu, Matsuyama, Kiyoshi, Kakugo, Masahiro, Naito, Yukio,
Ima, Seiichiro, Yamashita, Katsuyoshi
Sumnitono Chemical Co., Ltd
US 4,414,372 (1983)

-
- 54) J. S. Wang, K. Matyjaszewski
Macromolecules **28** (1995) 7901
- 55) D.M. Haddleton, C.B. Jasieczek, J.H. Hannon, A.J. Shooter
Macromolecules **30** (1997) 2190
- 56) J. S. Wang, K. Matyjaszewski
J. Am. Chem. Soc. **117** (1995) 5614
- 57) K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **38(1)** (1997) 498
- 58) K. Matyjaszewski
ACS Symp. Ser. **685** (1998) 258
- 59) T.E Patten, J. Xia, T. Abernathy, K Matyjaszewski
Science **272** (1996) 866
- 60) T. Grimaud, K. Matyjaszewski
Macromolecules **30** (1997) 2216
- 61) J.L. Wang, T. Grimaud, K. Matyjaszewski
Macromolecules **30** (1997) 6507
- 62) S.G Gaynor, K. Matyjaszewski
Polymer Prepr. **38(1)** (1997) 758
- 63) J. S. Wang, K. Matyjaszewski
Macromolecules **28** (1995) 7572
- 64) K. Matyjaszewski, J. Qui
Acta Polym. **48** (1997) 169

-
- 65) K. Matyjaszewski
J. Phys. Org. Chem. **8** (1995) 197
- 66) G. Litvinenko, A.H.E. Müller
Macromolecules **30** (1997) 1253
- 67) K. Matyjaszewski
Macromol. Symp. **111** (1996) 47
- 68) Y. Yamashita, Y. Tshkahara
Adv. Polym. Sci. **21** (1984) 997
- 69) H.G. Elias
Makromoleküle
4. Aufl., Hüthig und Wepf-Verlag, Heidelberg 1981, S. 517
- 70) W. Radke, A. H. E. Müller
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **54/55** (1992) 583
- 71) G. M. Cohen,
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.; Div. Polym. Chem.) **29(2)** (1988) 46
- 72) J. M. DeSimone, A. M. Hellstern, E.J. Siochi, S. D. Smith, T. C. Ward,
P. M Gallagher, V. J Krukonis, J. E. McGrath
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **32** (1990) 21
- 73) O. Webster
DuPont
EP-0068887 (1987)
- 74) Farham, William, Sogah, Dotsevi
E.I. DuPont de Nemours & Co.
US-4,414,372 (1983)

-
- 75) K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, E. Masuda, T. Shinozaki, M. Yamamoto
Polym. Bull. **22** (1989) 165
- 76) R. Witkoski, F. Bandermann
Makromol. Chem. **190** (1989) 2173
- 77) Y. Chujo, H. Kobayashi, Y. Yamashita
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **27** (1989) 1099
- 78) S. Roos, A. E. H. Müller, M. Kaufmann, W. Siol, C. Auschra
ACS Symp. Ser. **696** (1998) 208
- 79) Kersch, Volker, Siol, Werner
Roehm GmbH
US 5,254,632 (1993)
- 80) J. Southwood, S. Eastgate
Distillers Co Yeast Ltd
GB-960005 (1964)
- 81) S. Eastgate
Distillers Co Yeast Ltd
GB-962928 (1964)
- 82) P.F. Rempp, E. Franta
Adv. Polym. Sci. **58** (1984) 1
- 83) J.M. DeSimone, A.M. Hellstern, E.J. Siochi, T.C. Ward, J.E. McGrath
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **30(1)** (1989) 137
- 84) M. Sugimori, H. Takeda, S. Tone
Mitsubishi Rayon Co
EP-357036 (1990)

-
- 85) H. Pasch, J. Heyne
GIT Fachz. Lab. (1996) 106
- 86) G. Glöckner
Gradient HPLC of Copolymers and Chromatographic Cross-Fraction
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1991), S. 49
- 87) H. Pasch
Adv. Polym. Sci. **128** (1997) 1
- 88) E. F. Casassa, Y. Tagami
Macromolecules **2** (1969) 14
- 89) E. F. Casassa
J. Polym. Sci, Part B **5** (1967) 773
- 90) H. Pasch, B. Trathnigg
HPLC of Polymers
Springer-Verlag, Berlin 1998, S. 19
- 91) G. Glöckner
Adv. Polym Sci. **79** (1986) 159
- 92) M.B. Tennikov, P.P. Nefedov, M.A. Lazareva, S.J. Frenkel
Vysokomol. Soedin., Ser. A **19** (1977) 657
- 93) B.G. Belenkii, E.S. Gankina
J. Chromatogr., Chromatogr. Rev. **141** (1977) 13
- 94) B.G. Belenkii
J. Chromatogr. **147** (1978) 99
- 95) B.G. Belenkii, E.S. Gankina, M.B. Tennikov, L.Z. Vilenchik
Dokl. Akad. Nauk USSR **231** (1976) 1147

-
- 96) S.G. Entelis, V.V. Evreinov, A.V. Gorshkov
Adv. Polym. Sci. **76** (1986) 129
- 97) A.M. Skvortsov, A.A. Gorbunov
J. Chromatogr. **358** (1986) 77
- 98) H. Pasch
International GPC Symposium '94 Proceedings (1995) 291
Lake Buena Vista, Orlando, Florida, USA
- 99) A.V. Gorshkov, H. Much, H. Becker, H. Pasch, V.V. Evreinov, S.G. Entelis
Chromatogr. **523** (1990) 91
- 100) H. Pasch
Polymer **34** (1993) 4095
- 101) H. Pasch, H. Much, G. Schulz
J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. **52** (1993) 79
- 102) H. Pasch, M. Much, G. Schulz, A.V. Gorshkov
LC-GC International **5** (1992) 38
- 103) J. Falkenhagen, H. Much, W. Stauf, A.H. E. Müller
Macromolecules **22** (2000) 3687
- 104) A.V. Gorshkov, H. Much, H. Becker, H. Pasch, V.V. Enreinov, S.G. Entelis
J. Chromatogr. **523** (1990) 91
- 105) E. A. Di Marzio, C. M. Guttman
Polym. Lett. **7** (1969) 267
- 106) C. M. Guttman, E. A. Di Marzio
Macromolecules **3** (1970) 681

-
- 107) E. A. Di Marzio, C. M. Guttman
J. Chromatogr. **55** (1971) 83
- 108) E. A. Di Marzio, C. M. Guttman
Macromolecules **3** (1971) 131
- 109) E. F. Casassa
J. Phys. Chem. **75** (1971) 3929
- 110) T. M. Zimina, J. J. Kever, E. Y. Melenevskaya, A. F. Fell
J. Chromatogr. **593** (1992) 233
- 111) W. Radke, A. H. E. Müller
Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) **40(2)** (1999) 144
- 112) V. Percec, J. H. Wang
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **54/55** (1992) 561
- 113) S. Roos, A. H. E. Müller, M. Kaufmann, W. Siol, C. Auschra
ACS Symp. Ser. **208** (1998) 696
- 114) H. M. Stein, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1992
- 115) J. Harwood
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **10/11** (1987) 331
- 116) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura
Macromolecules **28** (1995) 1721
- 117) S. Teramachi, A. Hasegawa, Y. Shigekuni, S. Natunaga
Polym. J. (Tokyo) **21** (1989) 803
- 118) S. Teramachi, A. Hasegawa, K. Motoyama
Polym. J. (Tokyo) **22** (1990) 489

-
- 119) S. Teramachi, A. Hasegawa, Y. Shigekuni, K. Zenta, M. Hashimoto
J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. **45** (1990) 87
- 120) G. Glöckner
Pure Appl. Chem **55** (1983) 1553
- 121) G. Glöckner, D. Ilchmann
Acta Polym. **35** (1984) 680
- 122) G. Glöckner, H. G. Barth
J. Chromatogr. **499** (1990) 645
- 123) G. Glöckner
J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. **52** (1992) 45
- 124) S. Mori
J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp. **43** (1989) 65
- 125) S. Mori
J. Chromatogr. **503** (1990) 411
- 126) S. Mori, H. Taziri
J. Liq. Chromatogr. **17** (1994) 3055
- 127) T. Tanaka, M. Omoto, N. Donkai, H. Inagaki
J. Macromol. Sci.-Phys. **B17** (1980) 211
- 128) M. Augenstein, M. A. Müller
Makromol. Chem. **191** (1990) 2151
- 129) G. Glöckner, J.H.M. van den Berg
J. Chromatogr. **550** (1991) 629

- ¹³⁰⁾ G. Glöckner, A.H.E. Müller
J. Appl. Polym. Sci. **38** (1989) 1761
- ¹³¹⁾ F. Hillenkamp, M. Karas, R.C. Beavis, B.T. Chait
Anal. Chem. **63** (1991) 1193
- ¹³²⁾ M. Karas, U. Bahr, A. Deppe, B. Stahl, F. Hillenkamp
Makromol. Chem., Macromol. Symp. **61** (1992) 397
- ¹³³⁾ A. S. Brar, C. V. V. Satyanarayana
Polym. J. (Tokyo) **24** (1992) 879
- ¹³⁴⁾ A. S. Brar
Makromol. Chem. **194** (1993) 1707
- ¹³⁵⁾ J. E. Johnston, D. R. Bassett, T. B. MacRury
ACS Symp. Ser. **24** (1981) 389
- ¹³⁶⁾ M. F. Llauro, C. Pichot, W. Ramirez, J. Guillot
Polym. Mater. Sci. Eng. **54** (1986) 613

Lebenslauf

Geb. am	29.10.1970
in	Frankfurt am Main
Familienst.	ledig
08.77-07.81	Viktoria Grundschule, Kronberg im Taunus
08.81-07.87	Bischof-Neumann-Schule, Königstein im Taunus
09.87-07.88	Midlothian-High-School, Richmond, Virginia, USA
09.88-06.90	Bischof-Neumann-Schule, Königstein im Taunus
10.90-07.97	Technische Universität Darmstadt
03.93	Diplomvorprüfung
10.96	Diplomprüfung
11.96-06.97	Deutsches Kunststoff-Institut Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun und Dr. H. Pasch " Bestimmung von Additiven in technischen Kunststoffen mit MALDI-MS"
07.97-09.01	Deutsches Kunststoff-Institut Doktorarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Dr. h.c. D. Braun und Dr. H. Pasch " Synthese und Charakterisierung von Kammcopolymeren mit komplexer Architektur"